This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

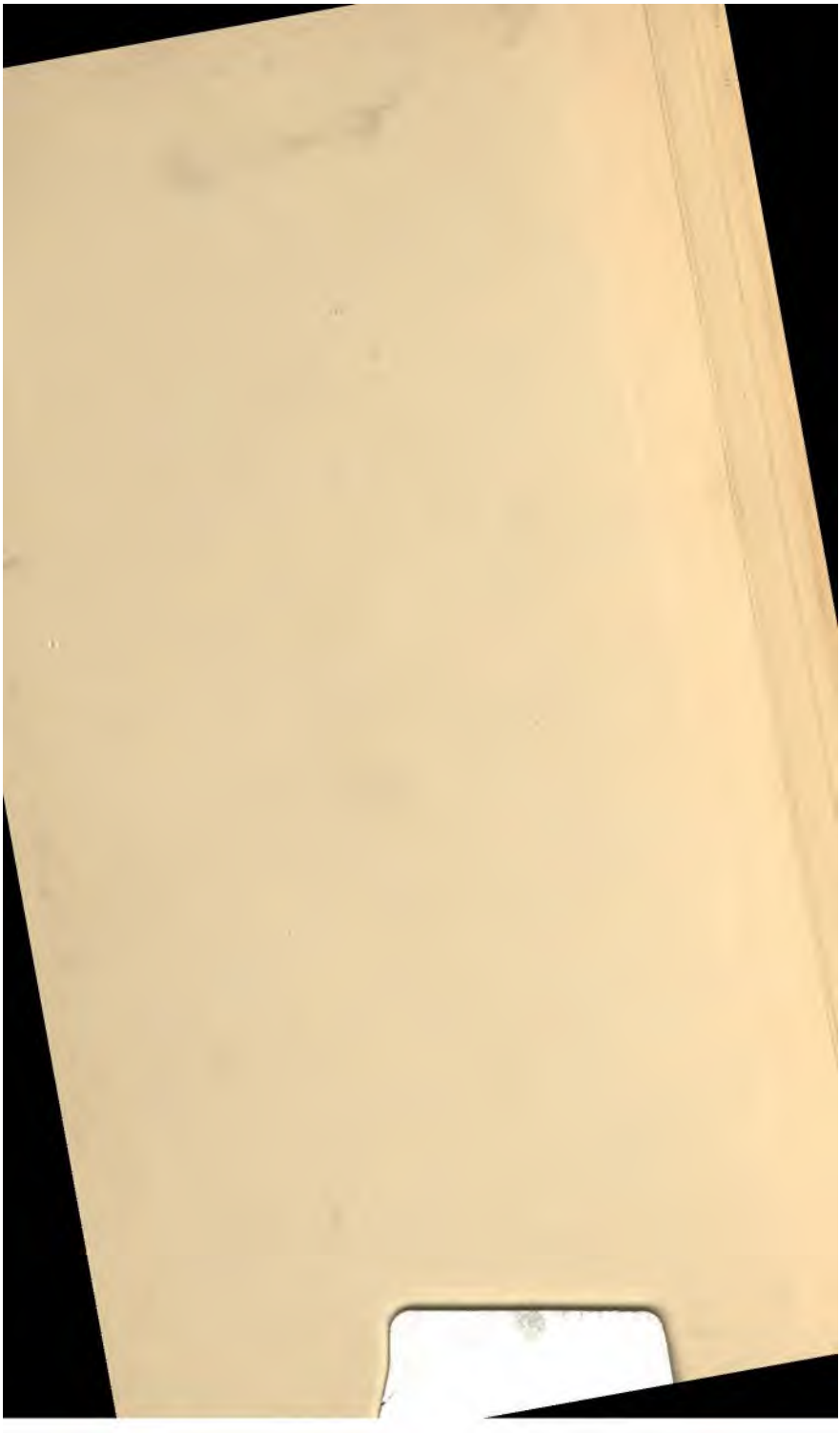
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06275201 3



PAA
ANNALES

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1884.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
WURTZ, BERTHELOT, PASTEUR,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME I.

PARIS,

G. MASSON, ÉDITEUR,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,

Boulevard Saint-Germain

(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

Quai des Augustins, 55.

1884

8936.

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR LES AURORES BORÉALES

OBSERVÉES PENDANT L'HIVERNAGE DE LA VÉGA AU DÉTROIT DE BEHRING (1878-79) (1);

PAR M. A.-E. NORDENSKIÖLD.

Traduit du suédois par M. ANTOINE DE SAPORTA.

NOTE DU TRADUCTEUR.

Ce Mémoire peut être envisagé sous deux points de vue : on y trouve en effet les fondements d'une théorie importante ainsi qu'une série d'observations au sujet des aurores boréales. Comme l'auteur en fait l'aveu lui-même avec une grande sincérité, plusieurs des travaux de ses nombreux devanciers ne lui ont été connus qu'après son retour et la rédaction de son travail. Sauf erreur de notre part (2), c'est Bravais qui, le premier, remarqua que le centre des arcs lumineux constituant le phénomène paraissait coïncider avec le pôle magnétique, le plan de ces axes étant d'ailleurs perpendiculaire au rayon terrestre passant par le pôle. Quant à l'*arc ordinaire* de l'auteur suédois, quant à

(1) *Om norrskenen under Vegas öfvervintring vid Berings sund* (1878-1879) *af A.-E. Nordenskiöld.* Extrait de *Vega-expeditionens vetenskapliga iaktagelser* (p. 403-452) t. I; Stockholm, 1882.

(2) Effectivement il est possible que la priorité appartienne au suédois Hansteen.

son invariabilité et à sa situation, c'est là vraiment le point capital. Il faut savoir gré à l'éminent voyageur de la sagacité exceptionnelle dont il a fait preuve en étudiant un phénomène peu intéressant en apparence, que d'autres navigateurs ont pu voir sans qu'il ait attiré leur attention.

Vers la fin se trouve une longue liste d'aurores boréales observées, avec mention de toutes les circonstances atmosphériques dont elles étaient accompagnées. Cette partie, qui semblerait la moins attrayante au premier abord, est en réalité peut-être la plus utile de l'Ouvrage : les savants qui font des recherches sur ce météore brillant et compliqué en useront avec profit. Autrefois, du temps de Mairan, on attribuait aux aurores une origine purement cosmique; actuellement, plusieurs physiciens pensent que les modifications de température ou de pression qui se produisent dans les basses couches de l'atmosphère ne seraient pas sans influence sur leur apparition ou leurs phases. Des données barométriques, thermométriques, etc., peuvent donc être précieuses dans bien des cas.

Mon but a été de rendre accessibles aux lecteurs des *Annales* les théories et les catalogues de M. Nordenskiöld. J'espère avoir réussi à rendre fidèlement la pensée du grand voyageur qui, en ce moment, s'enfonce dans les âpres solitudes du Groënland, dont il réussira peut-être à percer les mystérieuses profondeurs (1).

A. DE SAPORTA.

LES AURORES BORÉALES AU DÉTROIT DE BEHRING.

Les aurores boréales que nous aperçûmes de la station voisine du détroit de Behring (2) où séjourna l'expédition

(1) Cette phrase était écrite en juillet 1883.

(2) Le bâtiment, protégé par l'abri de quelques bancs de glace, était situé à $1^{km},4$ du rivage, près de l'entrée de la baie Koliutschin, par 67° 4′ 49″ de latitude Nord et 186° 36′ 58″ de longitude Est de Greenwich. Les ob-

suédoise de la *Véga* du 28 septembre 1878 au 18 juillet 1879 n'avaient rien, pour la plupart, de très remarquable ; elles méritaient cependant quelque attention à cause de l'uniformité persistante qui signalait alors ce phénomène naturel, si variable d'ordinaire. De pareilles observations permettent en effet d'obtenir quelques données sur la véritable position des aurores dans l'espace et ces données se déduisent moins nettement de l'étude du météore considéré sous son aspect habituel, à la fois brillant et mobile. D'après ce que nous avons vu au détroit de Behring, nous croyons pouvoir affirmer les propositions suivantes :

« Même durant les années où les aurores boréales descendent à leur minimum d'intensité, notre globe est entouré d'une couronne lumineuse à peu près constante, simple, double ou multiple, dont la limite inférieure, pendant l'hiver de 1878-79, aurait été habituellement à une hauteur de $\frac{3}{100}$ du rayon terrestre au-dessus de la surface de notre globe et dont le centre coïnciderait avec un point situé au-dessous de cette surface, un peu au nord du pôle magnétique. La couronne, avec un diamètre d'environ $\frac{32}{100}$ de rayon terrestre, s'étendrait dans un plan perpendiculaire à ce même rayon et passant par son centre. »

La zone de visibilité du cercle le plus persistant et le plus régulier provenant du météore ne s'étend que sur une faible portion des contrées habitées par des peuples d'origine européenne. Sans parler de la médiocre intensité lumineuse du phénomène, cette circonstance est de nature à expliquer pourquoi celui-ci, malgré sa valeur, n'avait jusqu'ici attiré l'attention de personne.

Il est bien connu que, dans la Suède moyenne, l'aurore

servations d'aurores se faisaient en partie à bord, en partie dans un observatoire construit en glace sur le rivage le plus voisin. Sans m'être préoccupé de ce fait que nous hivernions quelques degrés à l'est de 180° de longitude, j'ai toujours suivi, dans la supputation des dates, la manière de compter usitée dans l'ancien continent.

boréale rayonnante, elle aussi, débute souvent par un arc dont la lumière est uniformément diffuse (et non partagée en rayons distincts) et dont le point culminant est sensiblement reporté dans la direction du nord magnétique. Cet *arc*, que l'on ne doit pas confondre avec les *bandes d'aurore boréale* divisées en rayons, souvent aussi recourbées en arcs, constitue seulement un cercle lumineux extérieur à celui sur lequel j'écris, moins régulier, et se montrant avec moins de fréquence que lui; il est situé dans un plan parallèle à ce dernier. L'aurore en forme de couronne, ou, comme on pourrait peut-être l'appeler, la *gloire d'aurore boréale*, n'est donc qu'une forme particulière de l'aurore boréale dans sa totalité, et que l'on a souvent observée, même dans des contrées plus méridionales. La distinction entre la *gloire* et notre aurore boréale ordinaire est toutefois d'une extrême importance : avant d'aller plus loin et pour que cette différence se manifeste clairement, il serait peut-être opportun d'expliquer en quelques mots les caractères qui me semblent être les plus essentiels dans les phénomènes particuliers dont je m'occupe ici. En outre, je fixerai l'attention sur ce point que l'hiver de 1878-79 a coïncidé avec une période de minima d'aurores et que c'est peut-être grâce à cette circonstance qu'il nous a été permis d'observer les apparences dont il va être question, sans qu'elles fussent dissimulées sous les brillants aspects des aurores boréales. Pendant une époque de maxima, les aurores, même près du détroit de Behring, auraient pris d'autres allures. Ajoutons que certaines particularités tendent à prouver qu'une partie notable de la lumière des arcs d'aurore se trouve absorbée sous l'influence de la vapeur d'eau contenue dans l'air entre 0° et — 10°. Il est donc possible que les arcs d'aurore dont la lumière est faible deviennent totalement invisibles lorsque la température de l'atmosphère est supérieure à 0°.

AURORES BORÉALES RAYONNANTES EN SCANDINAVIE.

En Scandinavie, une aurore boréale rayonnante consiste en *bandes de rayons,* d'une intensité lumineuse plus ou moins grande, compliquées de rayons droits nettement circonscrits et de fascicules de rayons (1) situés transversalement à la direction générale de la bande. Bandes et rayons changent à chaque instant d'aspect et de position. Tantôt les rayons s'élancent vers le zénith et s'accumulent dans son voisinage de plusieurs côtés à la fois, de manière à former une couronne d'aurore, tantôt ils tombent ensemble et se désagrègent en nuages lumineux ou en couches irrégulières. Tantôt les bandes se courbent et se replient en élégantes draperies, tantôt elles se déploient en arcs ou voûtes de rayons uniformément éclairés. Dans la bande elle-même, un rayon chasse l'autre, grâce à une variation perpétuelle, et la splendeur du spectacle est considérablement accrue par de superbes changements de couleurs.

Dans son aspect général, le phénomène est donc essentiellement de nature variable et agitée, et c'est précisément pour ce motif qu'il est malaisé de le reproduire par le dessin. Toutefois il a été rendu de main de maître dans les planches d'aurores boréales publiées par l'expédition française de la *Recherche* à la Norvège septentrionale et au Spitzberg. L'homme du Midi qui n'a pas été dans le cas de contempler des aurores boréales rayonnantes dans toute

(1) Je désigne ainsi les traits simples et rectilignes qui se détachent sur la voûte du ciel, correspondant aux *beams* des Anglais, aux *Fäden* des Allemands, aux *Strahlen* de Weyprecht (en suédois *stralar*, *stralknippen*). Dans les écrits sur les aurores, on confond souvent sous le nom d'*arcs*, aussi bien les arcs à lumière uniformément distribuée que les bandes plus ou moins distinctement divisées en rayons. Ces deux variétés d'aurores sont cependant, je crois, de nature très différente et devraient être distinguées.

leur magnificence pourra sans doute, au moyen de ces planches, concevoir nettement le météore sous sa plus belle forme et il pourra le comparer avec les aurores en forme d'arc ici décrites et figurées (1).

LES AURORES DANS LE VOISINAGE DE LA BAIE DE MOSSEL.

Notre station d'hivernage de 1872-73 près de la baie de Mossel, sur la côte nord du Spitzberg, était, comme le montre la Carte jointe à ce Mémoire (p. 36), située en dedans de la zone sphérique au zénith de laquelle s'étend la couronne lumineuse qui figure l'arc ordinaire d'aurore boréale. Par suite, en pareil lieu, le caractère de l'aurore diffère beaucoup de celui des météores scandinaves. Près de la baie de Mossel, l'aurore débutait communément du côté sud ou sud-est de l'horizon (2), par une bande lumineuse longue et basse, qui constituait certainement une des couronnes extérieures dont est munie la gloire, couronnes dont il a été question déjà. Bientôt la bande s'exhaussait, éprouvait des irrégularités, projetait une lueur plus intense, et se partageait en faisceaux de rayons qui paraissaient tendre à converger dans le voisinage du zénith de l'aiguille d'inclinaison. Les fascicules de rayons, changeant continuellement de place, croissaient en nombre et en ampleur jusqu'à former finalement les draperies si connues de l'habitant du Nord. Souvent l'aurore occupait exclusivement le côté sud du firmament, mais, dans d'autres cas, une partie des rayons était dardée rapidement comme par une vio-

(1) Pendant une année à minima, les arcs d'aurore devraient se montrer dans la Norvège septentrionale à peu près comme au détroit de Behring durant l'hiver de 1878-1879, du moins tant que la température de l'air et la quantité correspondante de vapeur d'eau n'empêcheraient pas les arcs les plus faibles d'être visibles sur ces côtes qu'échauffe le *Gulf-stream*.

(2) Lorsque l'azimut est cité, il est toujours question, sauf indication contraire, des directions de *nord, sud, est, ouest vrais*.

lente bouffée de tempête dans la direction du nord. Alors apparaissait une couronne plus ou moins nette et constituée de rayons qui, suivant les apparences, étaient concourants. A peine celle-ci était-elle parvenue à son développement complet, que le tout s'évanouissait pour recommencer bientôt après : une nouvelle nuée de lumière en forme d'arc naissait au sud, croissait en intensité, s'élargissait en draperies et se convertissait de nouveau en une couronne qui elle-même pâlissait rapidement. Telles étaient les vicissitudes par lesquelles passait le phénomène et qui se reproduisaient d'heure en heure et de jour en jour.

LES AURORES DE L'HIVERNAGE DE LA VÉGA.

A côté des phénomènes lumineux dont il a été question plus haut, les aurores qui se montrèrent près du havre d'hivernage de la *Véga* étaient fort peu dignes d'être notées. Le propos à ce sujet d'un chasseur de l'expédition, natif de la Norvège septentrionale, est siguificatif : « Des aurores, des aurores, il n'y en a pas ici, du moins aucune qui en vaille la peine. » Tandis que les aurores boréales communes sont caractérisées par de beaux éclairages, par une agitation continue, par des mouvements et changements perpétuels, celles dont il est question présentement se distinguaient par leur faible lueur, leur immobilité presque complète et leur invariabilité. Une seule fois (nuit du 29 au 30 mars) quelques bandes de rayons apparurent nettement. Presque toujours lorsque le ciel était clair, et lorsque le météore lumineux n'était pas dissimulé par la lumière du Soleil ou de la Lune, on voyait paraître dans la partie nord-est du ciel un arc uniformément éclairé dont le sommet était situé depuis 5° jusqu'à 12° au-dessus de l'horizon. D'ordinaire l'arc avait environ 10° de hauteur et se développait alors en une courbe régu-

lière à peu près à 45° de chaque côté de son point culminant, lequel était situé au nord-nord-est. Abstraction faite de changements insignifiants dans la hauteur, l'amplitude, la position de l'arc, celui-ci restait semblable à lui-même durant une longue série d'heures et de jours. Même à la suite d'une exposition de 15 minutes, il était malaisé de s'en procurer une épreuve photographique.

Fig. 1.

Arc ordinaire vu de l'hivernage de la *Véga* (1878-79).

Rarement les fascicules de rayons se montraient au-dessus de l'arc. Près de la baie de Mossel, nous avions l'impression que les arcs à lumière uniformément distribuée étaient constitués de rayons dirigés vers le spectateur et que les draperies provenaient de rayons dont les directions variaient dans un plan faisant un angle notable avec le rayon visuel. Ainsi que je l'établirai plus loin, une semblable conjecture, tant au sujet de la lumière également diffusée qu'à propos des faisceaux de rayons, serait inadmissible pour le havre où a séjourné la *Véga*. A l'heure qu'il est, je doute surtout que les vrais arcs d'aurore boréale soient jamais composés de rayons qui se couvrent l'un l'autre ou qui soient dirigés vers l'observateur. Je

m'explique : en pareil cas les arcs devraient être d'une intensité lumineuse plus forte que les rayons : or c'est l'inverse qui constitue la règle. De plus, dans les aurores de la baie de Mossel, la courbure de l'arc de lumière était bien moins régulière et l'arc lui-même plus changeant, soit par sa forme, soit par l'inégale clarté de ses diverses parties, que celui du détroit de Behring. On observait toutefois de ce dernier emplacement des « nœuds de lumière » plus éclatants que le reste et qui semblaient repoussés d'une région du météore à l'autre. Il était rare que l'arc se haussât; en pareil cas sa courbure devenait toujours moins régulière et souvent un jet de rayons se produisait qui s'élevait jusqu'à 20° ou 30° au-dessus de l'horizon et même parfois atteignait le zénith. Mais, plus fréquemment, l'arc ordinaire, ainsi que le montrent les gravures insérées ci-dessous, était enveloppé d'un ou plusieurs arcs extérieurs séparés du premier par une bande sombre, bande çà et là interrompue par des faisceaux de rayons. Le bord supérieur de l'arc était confusément limité, c'est-à-dire que l'intensité lumineuse diminuait insensiblement et se fondait en une faible lueur à peine perceptible sur la voûte étoilée. Sur le côté concave ou inférieur, la transition entre la lumière et l'obscurité était au contraire plus brusque, d'où venait l'impression que l'arc reposait sur une sorte de base semblable à un nuage sombre, « le segment obscur ». Le vrai nom qui conviendrait à celui-ci serait « segment non éclairé ». Tout le reste de la partie nord du ciel est en effet évidemment couverte par l'aurore boréale comme par un voile lumineux. On trouve aussi pourtant une autre variété de « segment obscur » d'aurore boréale. En effet, tandis que les étoiles luisent *habituellement* à travers le segment obscur avec un éclat qui n'est pas diminué, quelquefois une exception se produit et les circonstances changent. Le « segment obscur » se composait alors d'un

nuage ordinaire qui paraissait avoir la forme d'un arc d'aurore. La lumière semblait sortir de son bord, mais en réalité il ne constituait qu'un nuage de stratus d'intensité ordinairement faible, ou un brouillard situé assez bas, s'étendant le long d'une partie plus ou moins grande de l'horizon. Ce phénomène n'avait d'autre connexion avec l'aurore boréale elle-même que la diminution de lumière qu'il faisait subir à ce dernier météore, tandis que dans son voisinage l'horizon apparent s'élevait insensiblement au-dessus de l'horizon vrai. Le segment obscur était, dans ce cas, plus sombre que dans le cas précédent et nettement limité par une lueur qui semblait provenir du bord nuageux du segment. Je puis l'avancer en toute certitude : c'est dans de pareilles circonstances que se produisit le segment nuageux brillant que nous vîmes durant l'hiver de 1878-79. Il est probable que certains brouillards lumineux que nous aperçûmes durant les nuits entre le 18 et le 20 mars *près de la glace,* non loin du navire, ont eu semblable origine. Je ne me hasarde pourtant pas à l'affirmer avec certitude.

POSITION DE L'ARC D'AURORE BORÉALE DANS L'ESPACE.

Le catalogue qui termine ce Mémoire montre que l'arc ordinaire d'aurore boréale, « l'arc ordinaire » comme on l'appelait plus brièvement à bord, était si peu sujet à varier dans sa situation et figurait une courbe si régulière, que l'on est invinciblement conduit à supposer qu'il provient d'une couronne lumineuse perpétuelle ou presque ininterrompue dans sa durée et située dans les hautes régions de l'atmosphère.

Il est clair que la position de cette couronne serait sûrement et facilement déterminable si l'on pouvait faire sur elle deux observations simultanées, de deux stations différentes; mais, malheureusement, le phénomène a si peu

d'importance en comparaison des belles aurores boréales auxquelles on est habitué, que bien souvent l'arc n'a pas été remarqué, au moins quand ces splendides météores l'accompagnaient. Toutefois, au moyen des mesures que l'on a prises pendant l'hivernage de sa hauteur angulaire maxima au-dessus de l'horizon, de son extension et de l'azimut dans lequel on observait son sommet, on peut calculer la vraie position de la couronne par rapport à la surface terrestre en faisant les hypothèses suivantes :

1° La couronne de lumière est située dans un plan perpendiculaire sur le rayon terrestre qui passe par son point central, ou, ce qui revient au même, sa partie inférieure est située partout à la même hauteur au-dessus de la surface du globe. Si tel n'était pas le cas, certaines parties de l'anneau seraient plus près de cette surface que d'autres segments, et il faudrait imaginer, à l'occasion de cette circonstance, des conditions différentes dans la génération de la lumière des diverses parties. L'arc lumineux perdrait totalement le caractère d'homogénéité et d'uniformité qui cependant apparaît si nettement.

2° La couronne est circulaire. Comme preuve à l'appui, signalons la régularité de la courbure de l'arc et l'uniformité de l'éclat des diverses parties. Assurément il n'est pas impossible qu'il ne se produise quelques inégalités, en connexion avec les perturbations dans l'équilibre des forces magnétiques circulant autour du pôle; mais, en tout cas, l'importance de ces anomalies paraît être minime. Plus tard, sans doute, il sera nécessaire de les étudier attentivement; mais, pour le moment, il faut bien se garder de renoncer à ce résultat de l'observation qui semble constituer le caractère fondamental de cette curieuse variété d'aurore.

3° On connaît la projection du centre du cercle lumineux sur la surface de la terre. Deux observations simultanées faites de deux stations bien choisies permettraient

de résoudre sûrement et facilement la question. Jusqu'à présent il n'a pourtant rien été fait dans ce but; mais, connaissant la relation qui règne entre les aurores et les forces magnétiques, rapport déjà très bien remarqué du temps de Celsius et d'Hjorter, et surtout possédant la donnée que le sommet des arcs d'aurore boréale est *toujours sensiblement situé dans le méridien magnétique*, il est clair que l'on doit chercher le centre de la gloire dans le voisinage du pôle magnétique. Qu'on place ce pôle vers 70° de latitude nord et 97° de longitude ouest de Greenwich, sa distance au lieu d'hivernage de la *Véga*, mesuré sur la surface du globe, sera de 26°15′, et l'angle formé par le méridien de la *Véga* et le grand cercle qui réunira ces deux points vaudra N. 49° E. Au contraire, suivant la théorie de Gauss (1), le pôle magnétique était situé, en 1829, par 73°21′ de latitude nord et par 93°56′ de longitude ouest de Greenwich, ce qui fournirait pour la distance de l'emplacement du navire 25°30′ et un angle de N. 41° E. Près du havre d'hivernage, le méridien magnétique fait avec le méridien géographique du lieu un angle d'environ N. 20° E. Les Tables qu'on trouvera à la fin de ce travail établissent que le sommet de l'arc lumineux est situé presque toujours entre le nord (sens de l'est) et le nord-est (sens nord), le plus souvent dans l'azimut nord-nord-est. Les résultats des meilleures observations d'aurores boréales que j'aie pu obtenir montrent ainsi, d'une manière claire, que le point central des arcs qui se présentent le plus fréquemment n'est pas à chercher dans le voisinage de la région où l'on suppose communément que le pôle magnétique est placé, mais que ce centre est

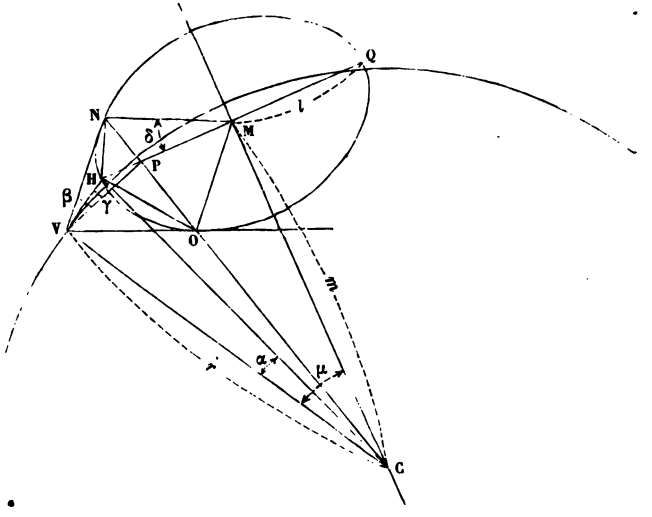
(1) A. Erman et H. Petersen, *Die Grundlagen der Gaussischen Theorie*, Berlin, 1874.

moins éloigné du pôle nord. Je détermine provisoirement cet emplacement au moyen des coordonnées suivantes : latitude 81° nord et longitude 80° ouest de Greenwich. Pour éviter toute confusion, à l'avenir je désignerai ce point sous le nom de *pôle des aurores boréales*.

Quant à la situation véritable de la couronne lumineuse, j'ai pu l'établir par la méthode suivante et en me servant des mesures effectuées pour déterminer sa position et ses dimensions apparentes.

Soient :

Fig. 2.



V le lieu d'hivernage de la *Véga*,

C le centre de la terre,

H le sommet du cercle lumineux,

N et O les points de rencontre de ce cercle avec l'horizon du point V,

M le centre du cercle (*fig.* 2).

On supposera encore que :

r soit le rayon de la Terre;

l celui de la couronne de lumière;

m la distance du centre de celle-ci au centre de la Terre;

h la hauteur vraie de H au-dessus de la surface du globe : ainsi $HC = r + h$;

μ représente l'angle entre l'horizon NVO du lieu d'observation et le plan de la couronne NHOQ, ou l'angle des normales respectives à ces plans : VC, VM, $\widehat{VCM} = \widehat{VPH}$;

$\alpha = VCH$ la distance angulaire entre le lieu d'observation et la projection de H sur la surface du globe, distance mesurée du centre C;

γ ou HVP la hauteur apparente de l'arc observée de V;

β ou NVP la demi-amplitude horizontale de l'arc observée du point V;

δ ou NMH le demi-développement angulaire de la portion d'arc visible de V.

On a donc (1) :

$$\operatorname{tang}\frac{\delta}{2} = \cot\beta\,\frac{\sin\gamma}{\sin(\gamma+\mu)}, \qquad \cot\alpha = \cot\mu + \frac{\operatorname{tang}\gamma}{2\left(\sin\frac{\delta}{2}\sin\mu\right)^2},$$

$$r + h = r\,\frac{\cos\gamma}{\cos(\gamma+\alpha)}, \qquad l = (r+h)\sin(\mu-\alpha),$$

$$m = (r+h)\cos(\mu-\alpha).$$

Pour $\gamma = 90^\circ$ ces formules ne sont plus acceptables, car elles donnent

$$r + h = r\,\frac{\cos 90^\circ}{\cos(90^\circ + 0^\circ)};$$

(1) Ces formules ont été établies en négligeant l'aplatissement terrestre. En tenir compte n'eût été qu'une difficulté de plus. Au contraire, il faut corriger l'amplitude 2β de l'influence de la réfraction. Avec des arcs de 10° de haut, par exemple, la réfraction accroît la largeur du météore de 3° ou 4° et, si les arcs sont très bas, l'accroissement est de presque de 10° (on suppose $\mu = 25^\circ$). La formule qui donne $\cot\alpha$ s'obtient au moyen de la relation

$$\overline{NP}^2 = HP \times (2MN - HP).$$

mais on a alors

$$\tang\frac{\delta}{2}=\frac{\cot\beta}{\cos\mu},\quad \alpha=0,\quad r+h=r\,\frac{1+\cos^2\mu\,\tang^2\beta}{1+\cos^2\mu\,\tang^2\beta-2\sin^2\mu},$$

$$l=(r+h)\sin\mu,\quad m=(r+h)\cos\mu.$$

Au moyen de ces équations, on peut calculer les dimensions de la couronne lumineuse et sa vraie situation par rapport à la surface de notre globe, pourvu que l'on ait déterminé la hauteur γ, la largeur ou amplitude 2β et que l'on connaisse la distance μ du centre de la couronne à la station d'où l'on a mesuré β et γ. On verra, par les Tables qui vont suivre, que les arcs d'aurore boréale qui furent le plus souvent observés dans notre hivernage avaient une hauteur de 10° et une amplitude horizontale 2β qui, en moyenne, dépassait quelque peu 90°; γ n'était modifié que d'une quantité minime par la réfraction qui, au contraire, avait sur β une influence notable. Provisoirement, j'adopte pour un arc normal, cette cause d'erreur étant corrigée, $\gamma=10°$ et $2\beta=90°$. J'obtiens alors les résultats suivants, dans les diverses hypothèses faites sur la distance du centre M au point V.

(A) $\beta=45°,\quad \gamma=10°.$

μ.	$\mu-\alpha$.	h (1).	m (1).
°	° ′		
10.	7. 8	0,010	1,002
15.....	10.31	0,017	0,999
20.....	14. 8	0,024	0,993
25.....	17.54	0,030	0,981

Pour montrer à quel point la position de l'arc lumineux dans l'espace, déterminée par le calcul, peut être modifiée pour différentes valeurs de β et γ ou à cause d'erreurs com-

(1) Ces longueurs sont rapportées au rayon terrestre pris pour unité.

mises dans la mesure de ces angles, je mets sous les yeux du lecteur les Tables suivantes :

(B) $\mu = 25°$, $\gamma = 10°$.

β.	$\mu - \alpha$.	h.	m.
40°.....	16° 9′	0,041	1,000
43.....	17.13	0,034	0,988
45.....	17.54	0,030	0,981
50.....	19.26	0,022	0,964

(C) $\mu = 25°$, $\beta = 40°$.

γ.	$\mu - \alpha$.	h.	m.
5°.....	17°56′	0,019	0,969
8.....	16.22	0,033	0,992
10.....	16. 9	0,041	1,000

(D) $\mu = 25°$, $m = 0,981$.

γ.	h.	$\mu - \alpha$.	β.	β_1 (1).
10°.....	0,030	17°54′	45°	46°,5
8.....	0,028	17.25	42	44
6.....	0,025	16.55	39	41
4.....	0,023	16.20	34	37

En ce qui concerne la distance du centre de la couronne au havre d'hivernage de la *Véga*, je regarde la valeur $\mu = 25°$ comme étant la plus probable, en ce sens qu'alors ledit centre se trouve placé très près du pôle magnétique déterminé d'après les mesures les plus exactes et à l'intérieur de l'ellipse qui entoure cette région de l'hémisphère

(1) Par β_1, j'ai désigné le segment visible de l'arc, c'est-à-dire que $\beta_1 = \beta$ plus l'augmentation produite par la réfraction. Cet accroissement est difficile à évaluer avec exactitude et, sans doute, il doit être très variable. J'ai calculé ces valeurs de β_1 en supposant la réfraction horizontale égale à 0°,7 et j'ai assimilé la *portion apparente* de la courbe lumineuse à un arc de cercle, pour de faibles valeurs de γ.

nord où l'inclinaison est voisine de 90°. Ce fait que le centre de l'arc d'aurore boréale soit presque toujours placé aux alentours du pôle magnétique est, d'ailleurs, comme je l'ai déjà expliqué, la conséquence des remarques suivantes. Le sommet de l'arc est presque toujours au nord magnétique du lieu situé en dehors de la projection du cercle lumineux; au contraire, dans une station située en dedans du cercle projeté, on l'observe dans la direction du sud magnétique. Un simple coup d'œil jeté sur un diagramme de méridiens magnétiques fait voir clairement que la condition est bien mieux remplie en plaçant le pôle des aurores boréales vers 81° latitude nord et 80° de longitude ouest de Greenwich qu'en le faisant coïncider avec le pôle magnétique vulgaire. Les droites d'intersection des grands cercles tangents aux méridiens magnétiques, à une distance de 20° à 30° du pôle magnétique, rencontrent en effet la surface du globe dans le voisinage de l'endroit en question. Au reste, j'ai à peine besoin de dire que le diamètre du cercle lumineux et même la position de son centre sont des éléments variables. Dans des circonstances ordinaires, les oscillations doivent être lentes et se maintenir dans de certaines limites. Mais, sous l'influence des tempêtes d'aurore boréale, les changements peuvent être rapides et considérables. Il arrive alors que plusieurs arcs lumineux non concentriques surviennent à la fois. Au moyen d'une longue série d'observations simultanées, faites de deux stations différentes, il ne serait, je crois, pas difficile de formuler les lois de ces fluctuations; mais les simples Notes que je communique ici ne peuvent pas servir à ce dessein. Je ne puis songer présentement qu'à esquisser les traits généraux du phénomène, et les chiffres consignés plus haut ont seulement pour but de faire mieux saisir les hypothèses que j'ai tenté de formuler.

DES ARCS DOUBLES.

Ainsi que les Tableaux joints à ce Mémoire l'établissent, on ne vit jamais du havre de la *Véga* aucune aurore boréale à draperies digne de ce nom; mais il ne fut pas rare d'apercevoir des arcs doubles ou multiples, dont l'un fort souvent correspondait à l'arc ordinaire. Le second météore, presque parallèle à celui-ci, en était séparé par un intervalle obscur parfois franchi par des rayons divergents. Pour peu qu'on veuille se faire une conception juste du phénomène, il faut chercher à déterminer les situations respectives réelles des deux arcs ainsi observés. Là encore aucune induction certaine n'est possible tant que l'on n'aura pas réussi à les examiner en même temps de deux emplacements suffisamment éloignés. Quelques considérations simples peuvent cependant nous conduire à une hypothèse d'une grande probabilité. En effet, trois cas différents peuvent être mis en avant : ou bien les deux arcs lumineux sont arbitrairement placés l'un par rapport à l'autre; ou bien encore ils sont situés l'un au-dessus de l'autre et autour du même axe vertical; ou bien enfin ils s'étendent sensiblement dans le même plan et autour d'un axe commun. Dans le premier cas, nous verrions deux ellipses irrégulièrement disposées l'une par rapport à l'autre; dans le second cas, deux ellipses ayant toutes deux leurs petits axes également verticaux, leurs grands axes parallèles et dont les périmètres devraient se couper pour de faibles variations de γ. On trouve dans le troisième cas des arcs qu'un observateur verrait dans la situation représentée par le dessin ci-contre (*fig.* 3), c'est-à-dire que ces arcs figureraient des portions d'ellipses dont les grands axes seraient parallèles, dont les petits axes coïncideraient, et dont la plus grande envelopperait la plus petite sans la rencontrer. Les observations de la *Véga* montrent clairement que la dernière circonstance fait la règle et que la première, c'est-à-dire

celle des positions irrégulières ou celle des arcs d'ellipse se coupant mutuellement, constitue l'exception. J'en conclus que les arcs d'aurore boréale que nous vîmes de notre hivernage étaient *habituellement situés presque dans le même plan*. On peut encore se demander s'il n'eût pas été

Fig. 3.

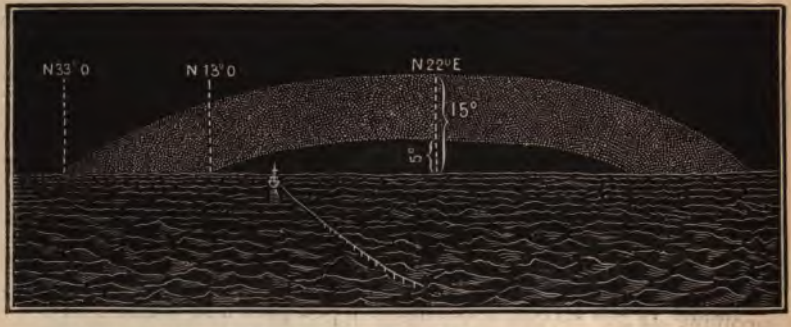
naturel de voir des couronnes ayant leurs centres sur le même rayon terrestre et situées à peu près à la même hauteur au-dessus de la surface du globe. Les observations suivantes, relatives aux arcs d'aurore boréale en forme de tranche (*skifformade*) et à la situation des rayons dans la gloire, répondront à cette question, au moins dans une certaine mesure.

DES ARCS D'AURORE EN FORME DE TRANCHE (*fig.* 4).

Le 14 mars, à 9^{h} du soir, apparurent deux arcs parallèles qui se réunirent promptement au moyen d'une large bande lumineuse, limitée par deux arcs de cercle très réguliers. La circonférence intérieure limitait le segment obscur et avait, d'après les observations du Dr Stuxberg, 5° de haut et un développement d'environ 70°; la courbe extérieure possédait une flèche de 15° et son développement atteignait à peu près 110°. Les deux sommets étaient placés l'un et l'autre dans l'azimut nord-nord-est. La lumière de la bande qui complétait l'ensemble était faible, mais régulièrement distribuée, sauf peut-être une légère di-

minution d'intensité vers la partie supérieure du météore. La lueur que l'on perçoit à travers un carreau de vitre dépolie fait à peu près la même impression. Après un intervalle de trente minutes, la lumière se transporta vers la zone la plus haute, où il se développa un arc lumineux assez

Fig. 4.



Arc large à éclat uniforme aperçu le 14 mars 1879 à 9^h 20^m du soir.

irrégulier. On vit apparaître çà et là dans ce dernier des nœuds de lumière très brillants. Plus tard, l'arc se partagea de nouveau en bandes parallèles, qui se réunirent encore au bout de peu de temps, grâce à un long et tranquille mouvement ondulatoire dirigé d'abord de droite à gauche, puis en sens inverse. Des flammes étincelantes jaillirent du bas de l'arc vers le haut, mais nulle étincelle ne se produisit en sens contraire. A la suite de cette sorte de fusion des arcs, la lumière redevint uniforme jusqu'à s'effacer insensiblement quand le matin fut venu. Il survint enfin au côté droit de l'arc une colonne lumineuse de 12° à 15° de haut, de 3° de large, et dont les limites étaient confuses. Dans divers autres cas, nous aperçûmes des aurores boréales en forme de tranche semblables à celles-ci. Quelquefois même la bande lumineuse atteignait le zénith, mais alors, dans le voisinage de ce point, sa lumière était plus faible. Je regarde cette variété d'aurore comme un phénomène in-

structif, d'autant plus que la distribution régulière de la lumière dans une bande si large, que sa projection sur le globe terrestre a une étendue de plusieurs degrés, montre que, suivant toute probabilité, cette lumière est issue d'un plan unique, au moins sensiblement. En effet, un voile lumineux parallèle à la surface de la Terre et d'épaisseur uniforme, observé de notre hivernage, aurait paru plus éclatant par 5° que par 15° de hauteur.

DE LA SITUATION DES RAYONS.

Les rayons qui, quelquefois, mais rarement, venaient s'associer aux aurores boréales en forme d'arc, naissaient presque toujours près de l'arc intérieur pour s'élancer de là vers l'arc extérieur, mais *sans le dépasser*. Au contraire, lorsque l'aurore était forte, de nouveaux rayons étaient projetés de ce dernier arc, aussi bien dans le sens de la concavité que dans la direction de l'extérieur. Cette circonstance tendrait à prouver que les rayons (1), loin d'être situés perpendiculairement au plan de la couronne, étaient placés dans le plan commun aux deux arcs. Si ces couronnes de lumière se formaient dans une couche déterminée de l'atmosphère supérieure, il est probable que les rayons qui les unissent feraient aussi partie de cette même couche. En semblable hypothèse, les rayons cesseraient d'être rectilignes pour former des arcs de cercle dont le demi-diamètre serait égal en grandeur à la distance séparant la couronne lumineuse du centre de la Terre; ces rayons qui semblent parfois dardés jusqu'à une distance de 50° à 60° du pourtour de l'arc, vus de l'hivernage de la *Véga*, ne devraient figurer des lignes droites que par exception, c'est-à-dire vers le zénith. En bonne règle, leur

(1) Je tiens à expliquer que je ne veux nullement soutenir que les rayons des draperies des grandes aurores occupent même position que les rayons si peu nets et si peu éclatants que nous vîmes de la *Véga*.

courbure devrait atteindre plusieurs degrés de développement. Pourtant, je ne pense pas avoir rien remarqué de semblable, ni à l'hivernage de la Véga, ni dans les autres régions où j'ai observé des aurores. Il s'ensuit que la gloire habituelle d'aurore boréale est située dans un plan perpendiculaire sur le rayon terrestre (1) passant par le pôle des aurores. Il n'est toutefois pas impossible que les rayons extérieurs qui sont très longs aient une autre direction que ceux qui jaillissent entre les anneaux : les derniers seuls seraient contenus dans le plan de la gloire et les autres s'orienteraient peut-être parallèlement à l'aiguille d'inclinaison.

Les *fig.* 5 et 6 feront encore mieux comprendre mes

(1) Au contraire, d'autres circonstances tendent à établir que les aurores boréales en forme d'arc, les plus nettes, sont toujours situées à peu près dans la même couche de l'atmosphère ou, pour mieux dire, à une hauteur presque constante au-dessus de la surface du globe. Si, en effet, on calcule immédiatement cette hauteur d'après les observations les plus exactes faites sur la *Véga, dans l'hypothèse que* μ *a eu une valeur constante égale à* 25° *pour les arcs qui se sont montrés longtemps à la même place avec leur sommet dans la direction* $\overrightarrow{N22°,5E}$ ou $\overrightarrow{S22°,5O}$, on a, pour les arcs les plus fréquents :

γ.	β_1.	β.	h.	
5°	35°	32°	0,033	L'arc bas sur l'horizon, par lequel l'aurore débute d'habitude.
10	46,5	45	0,030	L'arc ordinaire.
15	55	53,5	0,028	Les arcs de 15° de haut qu'on a le mieux mesurés vers les 14, 20, 21 mars.
30	63	62	0,033	Arc mesuré par le Dr Almqvist le 29 mars à $10^h 45$ du soir : encadrant deux autres arcs de 6° et 12° de haut.
145	85	85	0,034	Arc net, bien limité. Sommet dans l'azimut $\overrightarrow{S22°O}$. Mesuré par moi le 29 mars à 2^h du matin.

La concordance des différentes valeurs de la hauteur h de l'aurore au-dessus de la surface terrestre, nombres calculés au moyen des mesures prises sur divers arcs est si grande qu'elle ne peut être attribuée au hasard

conceptions au sujet du phénomène. Des arcs lumineux

Fig. 5.

Couronne simple d'aurore boréale.

Fig. 6.

Couronne double avec rayons.

dont il a été question, l'un, celui qui à la station d'hiver-

nage de la *Véga* avait une hauteur de 10°, constituait l'*arc normal,* couronne lumineuse perpétuelle ou presque perpétuelle, peu variable en grandeur, située vers la partie nord du nouveau monde. Les autres arcs apparaissaient moins souvent; ils étaient moins réguliers tant par leur aspect que par leur forme, leur grandeur, leur hauteur au-dessus de l'horizon. L'intensité lumineuse de ces derniers météores était plus forte dans certains endroits et ces centres de clarté se déplaçaient d'une région à l'autre de l'arc. La partie inférieure est pour tous les arcs nettement limitée au lieu que dans la direction du zénith la lumière va en se dégradant insensiblement. Si l'aurore est intense, à son éclat s'ajoute celui des fascicules lumineux extérieurs parallèles (?) à l'aiguille d'inclinaison. S'il est fréquent que des rayons jaillissent entre les arcs, il est rare que d'autres rayons soient projetés à l'intérieur de l'arc le plus bas.

AURORES BORÉALES BRILLANTES ELLIPTIQUES ET MOINS RÉGULIÈRES OBSERVÉES DES QUARTIERS D'HIVER DE LA VÉGA.

Ainsi qu'il a été dit plus haut, nous ne vîmes qu'une fois durant l'hivernage l'aurore boréale complète avec ses draperies. L'arc normal se haussait, se baissait, se déplaçait doucement sur l'horizon, et parfois on apercevait des arcs qui différaient sensiblement du météore habituel; quelquefois, on put contempler en même temps des arcs qui se coupaient mutuellement : cela arriva notamment dans la nuit du 3 au 4 mars.

En général, les arcs d'aurore à faible lueur étaient tout à fait réguliers et ceux qui brillaient d'un plus vif éclat, plus ou moins irréguliers. Cependant ces derniers débutaient aussi par l'arc normal peu lumineux. Celui-ci ne tardait pas à s'élargir, se partageant en régions distinctes grâce à la formation de « nœuds de lumière » très écla-

tants, mais sans apparence de rayons, qui demeuraient longtemps à la même place, souvent aux environs du périmètre de l'arc, mais d'autres fois dans la partie nord-est du firmament et même près du zénith. De ces nœuds lumineux s'échappaient des flammes d'une lumière uniformément distribuée (non rayonnante), qui, *suivant l'apparence*, était perpendiculaire au plan de la gloire et, *dans ce cas*, se trouvait fort élevée au-dessus de la surface du globe.

Afin de faire mieux saisir au lecteur comment le phénomène se manifeste sous la forme qui fait l'objet de ce paragraphe, j'ai inséré ci-dessous (*fig.* 7-20) (¹) quelques dessins représentant *les plus belles aurores que nous vîmes pendant l'hivernage de la* Véga. D'ailleurs ces figures peuvent être utiles pour faciliter, au moins à l'habitant du Nord, l'interprétation des idées que j'ai énoncées plus haut et relatives à la différence de ces aurores et des nôtres. Ce fut le lieutenant Norqvist qui vit les premiers météores (*fig.* 7-15) pendant la nuit du 3 au 4 mars. Les arcs lumineux qui s'enveloppent ou se croisent réciproquement sont nombreux : c'est le caractère de cette série d'aurores. L'autre série (*fig.* 16-19) a été reproduite par le capitaine Palander et moi pendant la nuit du 20 au 21 du même mois. Un arc lumineux de grande étendue et une courbure elliptique fortement accusée signalaient ces météores ; de plus le petit axe de l'ellipse n'était pas toujours situé dans un plan rigoureusement vertical, mais il s'inclinait à droite ou à gauche, ce qui, je crois, résultait des lentes oscillations du plan de la gloire de part et d'autre de sa position normale au rayon terrestre. L'amplitude

(¹) De crainte de confusion, nous avons conservé le numérotage des figures tel qu'il est suivi dans l'original suédois, bien qu'une partie seulement de ces dessins ait été reproduite. Nous n'avons pas supprimé non plus quelques courts passages du texte, relatifs à des gravures éliminées.
(*Note du Traducteur.*)

de ces oscillations atteignait 4° ou 5°. La *fig.* 20 est un diagramme de plusieurs arcs d'aurore boréale très réguliers qui *tous à la fois* furent observés par le Dr Almqvist dans la nuit du 30 au 31 mars.

Tous les arcs que nous aperçûmes se montrèrent naturellement à nous sous la forme de segments elliptiques et non de portions de cercle : la forme elliptique était surtout nettement accusée quand le centre de la courbe était situé au-dessus de l'horizon ou dans le voisinage de ce dernier. Cela étant, il n'est pas sans intérêt de calculer la position du centre de l'arc d'ellipse visible pour les diverses valeurs de γ. Dans l'hypothèse de $\mu = 25°$ et de $m = 0{,}981$ (m étant la distance du centre de la couronne au centre du globe), on a :

γ (hauteur de la partie visible de l'arc).	Situation par rapport à l'horizon du centre de l'arc elliptique.	
°	°	
0	— 9,6	sous l'horizon.
5	— 7,8	
10	— 4,6	
15	— 2,2	
20	+ 0,7	sur l'horizon.
25	+ 2,7	
30	+ 5,2	
45	+ 12,6	

Ces nombres ont été calculés en faisant abstraction de la réfraction qui, dans le voisinage de l'horizon, surélève le centre de près de 1°. Comme le montrent les croquis ci-joints, la position du centre déterminée par le calcul s'accorde avec l'observation qui a été faite et suivant laquelle les arcs d'aurore boréale dont la hauteur dépasse 17° à 18° se recourbent d'ordinaire vers leurs pieds et dans le voisinage de l'horizon.

CHAMP DE VISION DU PHÉNOMÈNE.

L'arc supérieur et les rayons qui s'en échappent peuvent être observés d'une zone fort étendue. Au cas où les rayons qui, contemplés du lieu d'hivernage de la *Véga*, atteignaient le zénith, aient réellement été situés dans le plan de la gloire et que de semblables rayons soient disposés sur tout le pourtour de la couronne lumineuse, ils ont dû être aperçus de pays situés sur la surface du globe à l'intérieur d'un cercle tracé du pôle des aurores comme centre avec un rayon sphérique d'environ 5000^{km}. Ce cercle renfermerait le nord de l'Amérique jusqu'au golfe de Californie et jusqu'à la Floride septentrionale, la Grande-Bretagne, la partie nord de la presqu'île des Pyrénées, le nord de l'Italie, la Suisse, la France, l'Allemagne, l'Austro-Hongrie, les États scandinaves, la Russie d'Europe à partir de la Crimée et de la partie nord de la Caspienne, la Sibérie et la partie nord de Sakhalin. La circonférence du cercle passerait non loin des villes suivantes : Santa-Barbara (côté ouest des États-Unis), Savanrah, Lisbonne, Valence, Rome, Silistrie, Kiachta et Constantinowsk (détroit de Sakhalin). Parfois même de la station d'hivernage de la *Véga* on voyait les rayons s'élancer au delà du zénith. En pareille occurrence, le champ de vision aurait été considérablement accru et se serait étendu au delà du cercle précédent sur une zone de plusieurs degrés de largeur. Celle-ci aurait alors embrassé le Mexique, toute l'Espagne, le Maroc, l'Algérie, Tunis, l'Italie, la Grèce, la Turquie d'Europe, l'Asie Mineure, la Caucasie, la partie nord de l'Asie centrale, la Mandchourie, en un mot toutes les contrées où les aurores, bien que peu fréquentes, apparaissent de temps à autre.

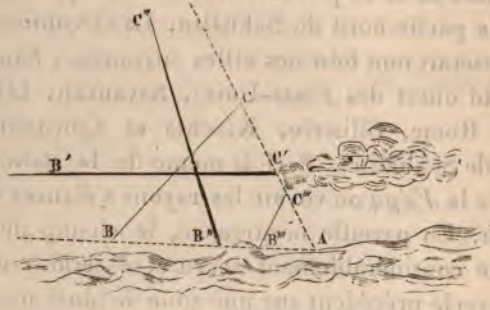
Par ce que je viens de dire je n'entends nullement poser en principe que les aurores qu'on voit habituellement en

Europe soient dues à des rayons projetés dans le plan de la gloire. Pareille opinion serait au moins hasardée, car alors il faudrait supposer que des milliers d'observateurs aient été abusés par une illusion d'optique dans l'appréciation de la direction des rayons (1), et d'ailleurs ce serait en contradiction avec les mesures effectives.

---

(1) L'expérience que j'ai acquise en recueillant des renseignements, relatifs à la classification des diverses phases subies par les météores ignés, m'a prouvé que de pareilles illusions d'optique constituent la règle et non l'exception. Ces illusions tiennent habituellement à ce fait que nous sommes accoutumés à voir s'amoindrir l'angle optique d'un objet qui s'éloigne de nous et à voir croître l'angle visuel d'un objet qui se rapproche. C'est naturellement incontestable si la vraie grandeur de l'objet, c'est-à-dire son étendue dans un plan perpendiculaire au rayon visuel, n'est pas modifiée durant le mouvement. Mais si semblable changement se présente, les erreurs d'optique les plus bizarres surviennent alors. Imaginons un observateur placé en A (*fig.* 21) sur la surface de la terre, regardant un

Fig. 21 (7).



rayon d'aurore boréale BC situé dans le plan de la couronne de lumière; il ne pourra apprécier exactement qu'*une chose*, à savoir que le rayon est contenu dans le plan ABC qui renferme aussi le pôle des aurores boréales. Mais souvent aussi il arrive qu'involontairement il déduit de ce qu'il croit voir des conclusions tout à fait inexactes et illégitimes. Si l'intensité lumineuse du rayon vu de A croît par degrés de B à C, B semble être dans le lointain et C être dans le voisinage immédiat du spectateur. Celui-ci reste convaincu que le rayon a la direction B′C′. Si l'intensité croît dans le sens opposé, il rapproche B, éloigne C et le rayon lui apparaît suivant la droite B″C″. Or on ne peut guère nier que, dans l'estimation de la direction des traits lumineux dans les draperies, un pareil malentendu ne puisse

Chez nous, les aurores boréales à draperies semblent être situées plus près de la surface du sol; elles paraissent jouer par rapport aux phénomènes que j'ai tenté d'esquisser le même rôle que les vents et les tempêtes irréguliers du nord vis-à-vis des vents alizés du midi. En tout cas, il est vraisemblable qu'une partie des aurores boréales rayonnantes d'Europe provienne des rayons qui constituent la gloire et qui, par suite, ne sont pas situés dans le plan de l'aiguille d'inclinaison.

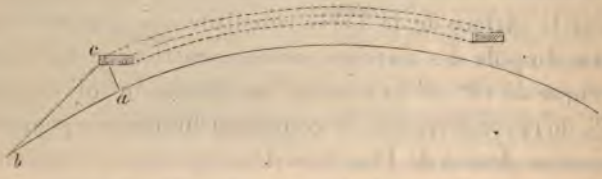
En revanche, la région d'où l'on peut voir l'arc habituel d'aurore boréale est très limitée. La projection de cet arc sur la surface de la Terre constitue une circonférence décrite du pôle des aurores comme centre avec un rayon sphérique de 18°. Si la hauteur au-dessus du sol est bien de $\frac{3}{100}$ de rayon terrestre, la couronne lumineuse peut être aperçue au-dessus de l'horizon dans une zone s'étendant à 14° de part et d'autre de la projection. De plus, il est évident que le phénomène ne peut guère attirer l'attention s'il n'est situé pour le moins à une hauteur de 3° à 4° au-dessus de l'horizon. Cela étant, le champ de vision est limité à l'intérieur d'une zone bornée par deux cercles décrits du pôle comme centre avec des rayons sphériques de 8° et de 28°. Il est encore à supposer que dans le milieu même de cette bande l'arc est souvent invisible pour des raisons analogues à celles qui expliquent pourquoi, sur un vaste continent surtout, le ciel peut paraître absolument

---

souvent se présenter. Si B est situé au delà d'une forêt, par exemple, et que C se perde en arrière d'une couche de nuages, il peut aussi arriver, par suite de l'irradiation, que B soit rejeté en dedans et quelque peu sous les cimes d'arbres, que C le soit plus bas que le nuage et l'observateur restera persuadé que le rayon s'est élancé du nuage à la forêt (de C''' à B'''). La plupart des observations qu'on a cru faire d'aurores boréales situées à une faible hauteur ont dû certainement résulter d'une pareille illusion d'optique. Chaque fois qu'un météore igné disparaît derrière une forêt, les spectateurs affirment qu'ils l'ont *nettement* vu tomber au bord de la forêt.

clair pendant que des nuages de *stratus* bas et épais entourent l'horizon ; de même le ciel peut être pur, quand la neige est soulevée par le vent, tandis qu'à la distance de quelques mètres les objets semblent noyés dans un nuage impénétrable de neige (1). Si la couronne lumineuse est constituée par une nuée phosphorescente, large mais légère, on comprend très bien qu'au zénith elle ne puisse être remarquée par des observateurs situés au-dessous d'elle, tandis qu'elle peut être aisément aperçue d'une

Fig. 22 (8).



localité voisine. Effectivement, soit ν l'angle que forme avec le plan de l'anneau la droite qui joint un point c de celui-ci à un point d'observation éloigné b. L'intensité lumineuse de la couronne dans la direction ac est à l'intensité dans la direction bc comme $\sin \nu$ est à 1. Il en résulte qu'une couronne de lumière placée comme celle que j'ai décrite, et dont la largeur mesurée de l'hivernage de la *Véga* s'élève à 2° environ, acquiert une amplitude de près de 60° dans les contrées où elle passe dans le voisinage du zénith. Il s'ensuit que c'est principalement dans de telles régions que le phénomène apparaît comme une lueur faible et uniforme, occupant presque toute la partie du firma-

(1) Ainsi qu'il a été dit, durant notre hivernage, on procédait aux observations météorologiques et magnétiques dans un local situé en terre ferme, à $1^{km},4$ du navire. Souvent il fut impossible, *lorsque, par un ciel clair*, une bourrasque soulevait la neige près du sol, de circuler entre le vaisseau et l'observatoire, ou *vice versa*, sans suivre fidèlement la corde de repère qui, en prévision d'un cas semblable, était tendue le long du chemin.

ment dans laquelle il est sans doute rare de rechercher des éclaircissements nouveaux. Déjà, d'ailleurs, « l'arc ordinaire » vu de la *Véga* était si peu lumineux qu'il n'aurait été visible qu'à grand'peine pour peu que son éclat eût diminué de la moitié. Pour ce motif, je pense que l'on doit retrancher à la zone dont il a été question plus haut 2° de chaque côté du cercle qui constitue la projection de la gloire sur la surface du globe. Les Cartes qui accompagnent ce travail ont été dressées d'après les considérations précédentes.

ASPECT QUE PRÉSENTE LA GLOIRE D'AURORE BORÉALE SUIVANT LA ZONE DE LAQUELLE ON L'OBSERVE [1].

Il est évident que les aurores doivent prendre des aspects très différents dans les diverses zones que j'ai tracées sur la Carte, et, avant de terminer ce travail, je tiens à faire ressortir, dans ces apparitions si variées, les divers traits caractéristiques qui s'accordent le mieux avec ma conception. A ce propos, je rappelle encore une fois au lecteur que je parle des aurores boréales persistantes et à faible lueur et non des météores qui apparaissent durant les tempêtes d'aurores.

I. — *Première circonscription.*

La région la plus voisine du pôle des aurores boréales est limitée par un cercle décrit de ce pôle comme centre avec un rayon sphérique de 8°. Dans l'intérieur de ce cercle, la gloire habituelle d'aurore n'apparaît tout au plus

[1] Après mon retour en Suède, l'objection suivante m'a été opposée relativement aux théories que j'expose ici sur la situation de l'aurore boréale en forme d'arc. Si l'hypothèse était vraie, disait-on, le météore devrait se présenter, dans le voisinage du pôle des aurores, sous la forme d'un anneau complet; mais tel, en réalité, n'est pas le cas, car, pour un pareil emplacement, l'anneau est totalement caché sous l'horizon. La circonférence lumineuse n'est visible en entier d'aucun point du globe.

. Nares
. Stephenson } (1875-76).

. Hall (1871-72).

. Kane (1852-53-54).

. Hayes (1860-61).

. Belcher (1852-53).

. Saunders (1849-50).

Osborn (1853-54).

. Mc Clintock (1852-53).

. Kellet (1852-53).

Parry (1819-20).

Austin (1850-51)

Penny (1850-51).

Mc Clure (185 -53).

Pullen (1852 53).

James Ross (1848-49)

Parry (1824-25).

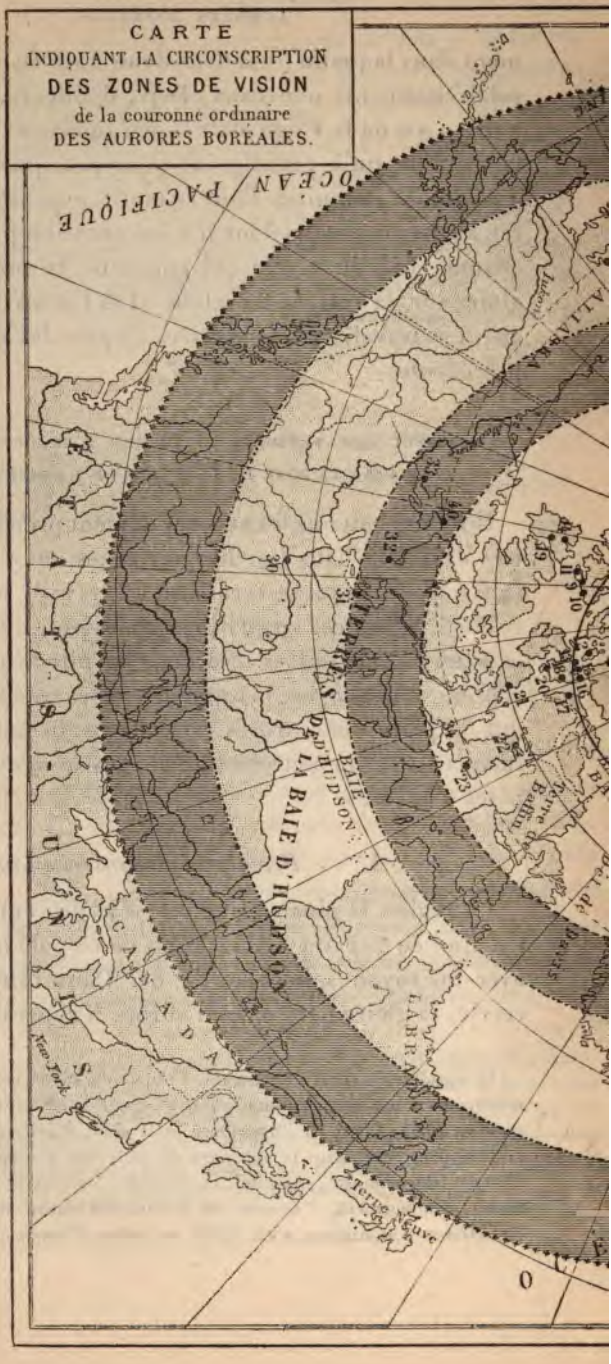
. Kennedy (1851-52).

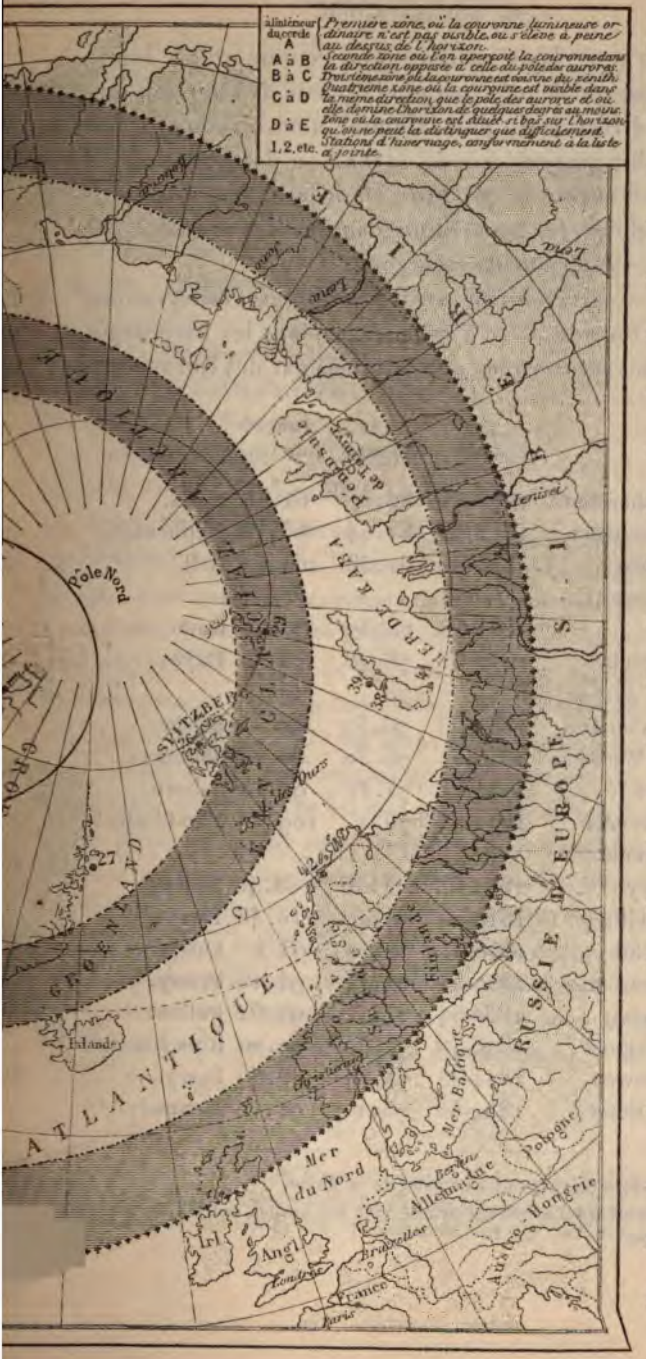
. Mc Clure (1850-51).

. Mc Clintock (1858-59).

. John Ross (1829-32).

. Parry (1822-23).





23. Parry (1821-22).

24. Maguire (1852-53

25. Nordenskiöld (18

26. Nordenskiöld (18

27. Koldewey (1869-7

28. Tobiesen (1865-6

29. Payer (1873-74).

30. Franklin (1819-2

31. Back (1833-34-35

32. Franklin (1820-2

33. Franklin (1827-2

34. Rae (1846-47) (18

35. Moore (1848-49).

36. Moore (1850-51-5

37. Moore (1849-50).

38. Pachtussow (1834

39. Ziwolka (1838-39

40. Dease et Simpson
34-35).

— Richardson et Rae
49).

— Rae (1849-50-51).

41. Pachtussow (183

42. Gaimard (1838-3

que comme une clarté vacillante ou comme un arc lumineux fort bas qui se montre dans la partie de l'horizon opposée à la direction du pôle. Comme nous n'avons vu que rarement des projections de rayons ou des phénomènes accessoires d'aurore se produire en dedans du cercle intérieur de la gloire, les apparitions d'aurores boréales doivent être rares à l'intérieur de cette zone.

Je crois ce fait confirmé par les nombreuses observations auxquelles on s'est livré à ce sujet pendant les hivernages suivants dans ces contrées non habitées par des Européens.

N°.	Époques.	Latitude.	Long. O de Gr.	Observateurs.
		° ′	° ′	
1 (1). Cap Sheridan.	1875-76	82.27	61.20	Nares.
2. Baie Discovery.	1875-76	81.44	65. 3	Stephenson.
3. Baie Polaris . .	1871-72	81.38	61.44	Hall.
4. Rensselaer Harbour.	1853-55	78.37	70.40	Kane.
5. Port Foulke . . .	1860-61	78.18	73 »	Hayes.
6. Détroit de Northumberland.	1852-53	76.52	97 »	Belcher.
7. Détroit Wolstenholme.	1849-50	76.30	68.58	Saunders.
	1753-54	75.31	92.10	Osborn.
8. Baie Disaster . .	1852-53	75 »	109 »	Mac-Clintock.
9. Ile Melville (2).				
10. Ile Dealy (2). . .	1852-53	74.56	108.40	Kellet.
11. Ile Melville (2).	1819-20	74.47	110.48	Parry.
12. Ile Griffith. . . .	1850-51	74.40	95 »	Austin.
13. Baie Assistance.	1850-51	74.14	94.16	Penny.
15. Ile Beechey. . . .	1852-54	74. 5	91.51	Pullen.
16. Port Leopold . .	1848-49	73.50	90.20	Ross Jeune.
17. Port Bowen . . .	1824-25	73.14	88.56	Parry.
18. Baie de Batty (2).	1851-52	73.12	91.10	Kennedy.

(1) Ces chiffres correspondent à ceux de la Carte.

(2) Emplacements d'hivernage situés vers les limites entre cette région et la suivante.

C'est à l'intérieur de cette zone que se trouve la barrière de glace qui jusqu'à présent a empêché les navigateurs de longer d'un bout à l'autre la côte nord de l'Amérique; c'est là que s'est produit la catastrophe de l'expédition de Franklin. C'est enfin au dedans de ce cercle que les Américains ont découvert la voie la plus sûre conduisant à des latitudes élevées, voie suivie également par les Anglais et par eux. Toutes ces circonstances ont contribué à faire de cette contrée une des régions les mieux connues de l'extrême Nord, et plusieurs livres ont paru qui traitaient des phénomènes naturels dans ce territoire. Or, dans ces ouvrages, les relations d'aurore boréale n'occupent qu'une place tout à fait secondaire, circonstance qui est fort significative pour peu que l'on considère que l'aurore est une des rares manifestations de la nature constituant une intermittence agréable au milieu des hivers uniformes des contrées polaires. Pendant son hivernage à l'île Melville, Parry vit les aurores boréales sous la forme de faibles lueurs vacillantes dans la direction du sud-ouest. Hayes n'aperçut que trois aurores durant son hivernage au port Foulke (1860-1861). Nares dit, au sujet des aurores qu'il observa en 1875-1876, près du cap Sheridan, au détroit de Smith, par 82°27′ de latitude nord : « On vit par moments des jets de lumière d'aurore ayant des directions diverses, mais ordinairement passant par le zénith. Aucun d'eux n'était assez brillant pour attirer l'attention. On peut dire que les phénomènes étaient insignifiants au suprême degré, et, autant que nous pûmes observer, ils étaient absolument sans connexion avec les perturbations électriques ou magnétiques. » [*Arctic expedition* 1875-1876, *Parliamentary Papers*, ch. 1636, p. 19 (1)].

(1) Ligth flashes of aurora were occasionally seen on various bearings, but most commonly passing through the zenith. None were of sufficient brilliancy to call for notice. The phenomena may be said to have been

II. — *Seconde circonscription.*

Zone annulaire contenue entre deux cercles concentriques décrits du pôle des aurores pour centre avec des rayons sphériques de 8° *et de* 16°. — L'arc habituel doit s'y montrer sous la forme d'une arche lumineuse dont le sommet est dirigé dans la direction opposée à celle du pôle des aurores, par conséquent à peu près vers le sud magnétique. Voici la liste des voyageurs des régions circompolaires qui ont hiverné dans la zone en question :

N°s		Époques.	Latitude.	Longitude.		Observateurs
			° ′	° ′		
14.	Baie de la Mercy..	1851–53	74. 6	117.54	O. G.	Mac-Clure.
19.	Détroit du Prince de Galles.....	1850–51	72.47	117.44	»	Mac-Clure.
20.	Port Kennedy....	1858–59	72. 1	94.14	»	Mac-Clinto
21.	Boothia-Felix....	1829–32	69.59	92. 1	»	Ross Jeune
22.	Igloolik.....	1822–23	69.21	81.53	»	Parry.
23.	Ile Winter.....	1821–22	66.11	83.11	»	Parry.
26.	Baie de Mossel....	1872–73	79.53	16. 4	E. G.	Nordenskiö
27	Ile Sabine.....	1869–70	74.32	18.49	O. G.	Koldewey.

La seconde circonscription embrasse la partie sud de l'archipel Franklin, la partie nord du continent américain, le Groënland moyen et le nord du Spitzberg. Le pôle nord lui-même y est renfermé.

A cette circonscription se rapportent les aurores qui furent aperçues de la partie supérieure du détroit de Davis : par exemple, celles que Ross l'aîné observa en 1818, les 23, 28 et 29 septembre, par 66° de latitude nord et 59° de longitude ouest de Greenwich, sous forme de rayons perpendiculaires à l'horizon sud (probablement le sud magnétique) et celle que Parry vit le 15 septembre 1825, par

---

insignificant in the extreme, and as far as we could discover, were totally unconnected with any magnetic on electric disturbance.

69°30′ de latitude nord, sous la forme d'un arc lumineux presque invariable durant deux ou trois heures, à 5° ou 6° au-dessus de l'horizon, précisément dans la direction du sud-est.

Les observations d'aurores faites avec soin par l'expédition suédoise de 1872-73 et qui n'ont pas encore été complètement publiées (1) me paraissent fournir un fort appui aux idées que j'énonce ici. A cette station, les phénomènes d'aurore doivent être expliqués de la manière suivante, d'après mon hypothèse. Le cercle le plus intérieur de la gloire qui, vu de l'hivernage de la *Véga*, avait une hauteur de 5°, s'avançait à la baie de Mossel dans le voisinage du zénith et n'était guère susceptible de pouvoir être observé. Au contraire, « l'arc habituel » se montrait au sud magnétique sous la forme d'une arche uniformément éclairée. En conséquence, le jet de rayons se produisait principalement dans le plan de la gloire contre le cercle intérieur et c'est ainsi que prenaient naissance les belles draperies d'aurore boréale que nous eûmes souvent l'occasion d'observer durant l'hiver de 1872-73. Lorsque les aurores étaient très intenses, le jet de rayons avait aussi lieu en dedans du cercle intérieur, c'est-à-dire du zénith au Nord magnétique, et il survenait alors une belle couronne dont les rayons constituants semblaient converger au point du ciel où pointait l'aiguille d'inclinaison. A présent que six années se sont écoulées, je ne puis cependant pas me rappeler assez bien toutes les particularités de ce grandiose spectacle pour être en mesure d'établir sûrement que mes sensations et celles de mes camarades étaient dues à une illusion d'optique. Il se peut que les couronnes d'aurores boréales que nous contemplâmes si souvent fussent plus rapprochées de la surface du globe et qu'elles

(1) *Observations météorologiques de l'expédition arctique suédoise*, 1873-73. Rédigées par *A. Wijkander* (*K. vet. Akad. Handlingar*, t. XIII, n° 7, p. 67-92).

fussent de même genre que les aurores rayonnantes de Scandinavie.

III. — *Troisième circonscription.*

Zone annulaire située entre deux circonférences décrites sur le globe autour du pôle des aurores avec des rayons sphériques de 16° *et* 20°. — Cette région est dominée par l'arc habituel qui traverse le zénith : il est plus rapproché de l'observateur que nulle part ailleurs. Pour un motif dont j'ai déjà parlé, « l'arc normal » s'y montre moins souvent sous la forme d'arc que comme une lueur généralement médiocre, mais qui est si peu brillante vis-à-vis des aurores boréales rayonnantes, assez communes dans cette région, que probablement elle a dû peu attirer l'attention. Dans cette zone, le cercle extérieur de la gloire d'aurore boréale doit apparaître sous la forme d'un arc lumineux au sud magnétique et le cercle intérieur se produire comme un arc lumineux au nord magnétique, et ces arcs doivent se déplacer par-dessus le zénith du nord au sud ou réciproquement. La zone s'étend sur la partie septentrionale de l'Amérique anglaise, la partie moyenne du détroit de Davis, le midi du Groënland (à la réserve de la pointe méridionale), l'île de Jan-Mayen, le sud du Spitzberg, l'île des Ours et la terre de François-Joseph. Parmi les hivernages de cette région, on peut citer :

N°s		Époques.	Latitude.	Longitude.	Observateurs.
			° ′	° ′	
24.	Pointe Barrow....	1852-54	71.20	14. 7 O. G.	Maguire.
29.	Terre de François-Joseph.....	1873-74 (1)	79.51	58.56 E. G.	Payer.
28.	Ile des Ours.....	1865-66	74.39	18.48 »	Tobiesen.

(1) Le vaisseau de l'expédition *le Tegetthoff*, pris dans les glaces, fut entraîné vers le pourtour de cette zone durant presque tout l'hiver de 1872-73.

Le journal de bord spécial et relatif aux observations d'aurores boréales faites par l'expédition austro-hongroise fut probablement égaré lorsqu'on abandonna le *Tegetthoff* lui-même, mais les notes que l'on a prises sur l'agenda météorologique ont été remarquablement bien collationnées par l'illustre physicien Weyprecht, chef de l'expédition. Ce travail nous donne l'idée de ce que doivent être les phénomènes d'aurore boréale à l'intérieur de la zone en question, durant une des années où les aurores ont été le plus belles et le plus nombreuses : 58 arcs d'aurore boréale, 13 avec leur sommet au nord magnétique, 28 avec leur sommet au sud magnétique et 17 dont les courbes franchissaient le zénith ou oscillaient autour de ce point du nord au sud ou réciproquement, ont été notées dans la liste des aurores qu'on aperçut du *Tegetthoff* de 1872 à 1874. Ce qui ressort encore le plus clairement de cette étude, c'est que, dans la région qui nous occupe, la gloire habituelle doit se montrer en général sous la forme d'une faible lueur, et Weyprecht applique à ce météore, qui couvre la majeure partie du ciel, le nom très bien choisi de *Nordlichtdunst*.

Dans l'introduction à son Mémoire (¹), le même auteur fixe son attention sur les aurores en forme d'arc qu'il décrit soigneusement. A ce sujet, il dit (p. 3) :

« On ne saurait y rencontrer de rayons isolés. L'arc ne possède ordinairement qu'une médiocre intensité lumineuse, assez uniformément distribuée dans toutes les parties du météore. Cette intensité sans doute varie lentement, mais le changement affecte moins tel ou tel point particulier que l'arc dans son ensemble. Plus spécialement des manifestations intensives de l'aurore ne reviennent jamais

(¹) *Die Nordlichtbeobachtung der Osterreich-Ungarischen Arctischen Expedition*, 1872-74 (*Denkschr. der mathem-naturwiss. Classe der Kaiserl. Akad. der Wissensch. Wien*, t. XXXV; Wien, 1878).

trouver la forme de l'arc normal. Celui-ci constitue l'état régulier et permanent de tout le phénomène (1). »

IV. — *Quatrième circonscription.*

Zone annulaire ayant le pôle des aurores pour centre; rayons sphériques de 20° *et* 28°. — Elle passe par-dessus le nord de la Sibérie, une grande partie de l'Aliaska, l'Amérique anglaise, l'extrême sud du Groënland, l'Islande, le nord de la presqu'île scandinave et de la Nouvelle-Zemble. Dans ces limites, les aurores boréales faibles doivent débuter par un arc lumineux orienté approximativement vers le nord magnétique; souvent des rayons divergents, plus ou moins éclatants, s'échappent de cet arc tantôt pour se perdre dans l'espace, tantôt pour atteindre un second arc presque parallèle au premier, mais situé à une plus grande hauteur.

C'est à cette circonscription qu'il faut rapporter les observations faites sur l'océan Glacial sibérien par Wrangel et Anjou dans leurs expéditions d'hiver, de même que les études poursuivies durant l'hivernage de la *Véga* au détroit de Behring. Il faut attribuer encore à la même zone les aurores aperçues d'Islande, de la pointe sud du Groënland et de la partie moyenne de l'Amérique anglaise. Je n'ai toutefois aucun document relatif à ces derniers phénomènes. Wrangel observa les aurores avec une scrupuleuse attention; autant qu'on peut juger de notices malheureusement encore incomplètes, intercalées, soit dans la relation bien connue de son voyage (2), soit dans le recueil de Parrot (3),

(1) Einzelne Strahlen lassen sich darin nicht mehr erkennen. Der Bogen besitzt meistens nur mässige, Lichtintensität, und dieselbe ist ziemlich gleichmässig in seiner ganzen Ausdehnung vertheilt. Die Intensität ist allerdings langsam wechselnd, aber weniger stellenweise, als gleichzeitig im ganzen Bogen. Besonders intensive Nordlichterscheinungen treten niemals in der Form des regelmässigen Bogens auf. Der Bogen charakterisirt die regelmässige Form und die Ruhe der ganzen Erscheinung.

(2) G. Engelhardt, *Wrangels Reise*, etc., Berlin, 1839.

(3) *Physikalische Beobachtungen des Capitain-lieutenant. F. v. Wrangel*, herausgegeben und bearbeitet von G.-F. Parrot. Berlin, 1827, p. 55-99.

l'aspect des météores qu'il étudia semble confirmer pleinement l'existence d'une couronne lumineuse presque perpétuelle dont le centre serait voisin du pôle magnétique.

Voyageant le long des côtes de la mer Glaciale à l'est de la Léna, Wrangel vit en effet surtout des aurores en forme d'arc dans la direction N. 12°-22° E.

V. — *Cinquième circonscription.*

Cette zone embrasse la partie de l'hémisphère nord où des aurores ont été observées et qui est extérieure à un cercle décrit du pôle des aurores comme centre avec 28° de rayon sphérique. Les cercles intérieurs de la gloire n'y sont pas visibles, bien que les rayons puissent s'apercevoir ainsi que les cercles extérieurs qui, tout en prenant naissance moins souvent, sont moins réguliers et se déplacent plus vite. Si, pour cette région, les aurores calmes sont peu communes, en revanche les orages d'aurores boréales et les belles draperies de lumière y sont choses fréquentes. Nous rattachons à la cinquième circonscription les aurores sous forme d'arc des parties moyenne et méridionale de la péninsule scandinave.

FRÉQUENCE DES AURORES BORÉALES.

Au cas où l'on admettrait qu'en général, pour apprécier la fréquence des aurores boréales, y compris les aurores à draperies, il suffirait de compter le nombre des apparitions de la gloire, il faudrait s'attendre à voir le plus d'aurores dans la zone IV.

En effet, de cette circonscription on peut contempler aussi bien la couronne habituelle que les draperies, principalement situées à une distance supérieure du pôle des aurores et probablement plus rapprochées de la terre; par suite, dans la zone intérieure à celle-ci, les aurores les plus faibles et les plus méridionales ne sont pas visibles et le

phénomène lui-même moins commun que dans la région précédente. Il est naturel qu'une seconde zone à maxima se présente alors, où les aurores en forme d'arc sont communes, mais où la plupart des aurores à draperies sont cachées sous l'horizon. Cette seconde circonscription à maxima a finalement comme enclave un cercle décrit autour du pôle des aurores : dans ce cercle, la couronne normale n'est plus visible à l'horizon et, par conséquent, l'aurore boréale dans son ensemble y constitue un météore moins fréquent qu'aux alentours. La Carte que je donne peut donc servir comme diagramme de la fréquence des aurores. A ce point de vue, la concordance frappante qu'elle présente avec celle qu'a dressée le professeur Fritz, et qui est relative à l'extension des aurores (1), constitue peut-être une puissante démonstration en faveur de la justesse des idées que j'énonce dans ce Mémoire.

DISPARITION DES AURORES BORÉALES.

Les derniers jours du mois de mars furent encore très riches en aurores. Sur ces entrefaites, le temps couvert empêcha toute observation à ce sujet jusqu'au 10 avril à 11^h du soir ; alors apparut une très belle aurore relativement basse sur l'horizon limité de l'ouest-sud-ouest au nord-est en passant par le nord. Pendant la nuit du 12 au 13, les traces d'un arc d'aurore boréale se montrèrent encore : mais, bien que, les nuits suivantes, le ciel fût presque toujours découvert, on ne put voir aucune lueur d'aurore même vers minuit, abstraction faite d'une faible clarté d'origine douteuse aperçue du côté de l'est. Le 13 avril, le Soleil à minuit était situé à 13° 44′ sous l'horizon nord du havre d'hivernage de la *Véga*, et déjà à cette date la couche de l'atmosphère qui constitue le siège des phénomènes d'aurore boréale ici décrits était illuminée

(1) H. Fritz, *Die geographische Verbreitung des Polarlichtes* (*Peterm. Geogr. Mittheilungen*, 1874, p. 347).

par l'astre. A cette époque je tentai en vain de découvrir sur la partie nord-est de la voûte céleste quelque zone qui me donnât au spectroscope la raie ordinaire des aurores, raie de couleur jaune-verdâtre. L'insuccès de cette tentative était, je crois, une preuve de la disparition de la faible lumière des aurores en forme d'arc ; ou bien il tenait à ce que cette clarté ne pouvait être discernée lorsque la partie de l'atmosphère où se formait le météore était éclairée par le Soleil. En conséquence, il peut être intéressant de supputer les périodes de l'année et les heures du jour où l'arc ordinaire dans sa totalité et le segment de celui-ci qui était visible de la *Véga* ont été noyés dans les rayons de l'astre. En admettant que le sommet de l'arc normal de 10° de haut ait été placé dans la direction N.-N.-E., que son développement sur l'horizon, corrigé de la réfraction, ait valu 90°, que son centre ait été à une distance de 25° de notre hivernage, la hauteur de la couronne au-dessus de la surface du globe a égalé $\frac{3}{100}$ de rayon terrestre, sa projection a figuré un petit cercle de 17°54′ de rayon sphérique, et son centre s'est trouvé situé par 80°41′ de latitude nord et 80°30′ de longitude ouest de Greenwich. Dans l'établissement de la Carte, j'ai pris les nombres 81° et 80° de latitude et longitude pour avoir des chiffres ronds. Or un point élevé de $\frac{3}{100}$ de rayon terrestre au-dessus du sol n'est plus éclairé par le Soleil quand celui-ci est descendu à 14° au-dessous de l'horizon de la projection de ce point. On peut donc affirmer :

Que toute la couronne est illuminée sans interruption lorsque la déclinaison du Soleil est supérieure à + 13°13′, c'est-à-dire du 25 avril au 17 août ;

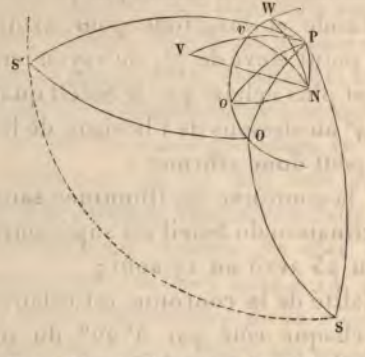
Que la totalité de la couronne est éclairée un moment par jour de chaque côté par $5^h 22^m$ du soir (t. s. Gr.) lorsque la déclinaison du Soleil varie entre + 13°13′ et — 5°,25′, c'est-à-dire du 18 août au 7 octobre et du 7 mars au 24 avril;

Que la couronne est éclairée en partie chaque jour lorsque la déclinaison du Soleil est comprise entre $-5°25'$ et $-22°35'$, du 8 octobre au 6 décembre et du 6 janvier au 6 mars;

Que toute la couronne est dans l'ombre un certain temps par jour et de chaque côté à 6^h38^m du matin (t. s. Gr.) lorsque la déclinaison australe du Soleil surpasse $22°35'$, à savoir, du 7 décembre au 5 janvier.

Ces chiffres se rapportent au cercle lumineux *tout entier*. Si, au contraire, on ne veut considérer que la partie visible d'un point donné de la surface du globe, le problème se présente autrement et les résultats varient suivant la station. Comme exemple, je mets sous les yeux du lecteur la Table suivante, relative à ce qui se passait au havre d'hivernage de la *Véga*. Cette Table a été dressée d'après le principe suivant : un point de l'arc ordinaire d'aurore boréale n'est pas illuminé par le Soleil lorsque celui-ci est situé à 14° au-dessous de l'horizon de la projection de ce point et les nombres en ont été calculés en résolvant les triangles sphériques tracés dans la figure ci-dessous

Fig. 23 (9).



(*fig.* 23). Si S et S' représentent le Soleil, N le pôle des aurores boréales, P le pôle nord, V l'hivernage de la *Véga*, WO la partie de l'arc d'aurore boréale visible de l'horizon

de V et νo le segment moyen de l'arc ($WO = 2\nu o$), il vient, le point de vue étant au centre de la Terre,

$PN = 9°19'$, $NV = 25°$, $VP = 22°55'$, $\widehat{PVN} = 22°30'$,

$WNV = \delta = 33°,42'$, $\nu NV = \frac{\delta}{2} = 16°51'$ (1),

$NW = N\nu = No = NO = 17°54'$.

$SO = 104°$ quand le Soleil commence à éclairer O,

$$S'O = 104°$$

quand le Soleil cesse d'éclairer O, et ainsi de suite.

Admettant ces chiffres, on peut calculer pour l'hivernage de la *Véga* les dates suivantes :

Arc ordinaire dans son entier (WO).

Déclinaison du Soleil.	Obscurité.	Lumière.
° ′	h m h m	h m h m
23.26 s.....	4.10 s. à 5. m.	11.36 m. à 2.2 s.
21 » s.....	5.25 s. à 4.33 m.	10.21 m. à 2.29 s.
17 » s.....	6.58 s. à 3.51 m.	8.48 m. à 3.11 s.
12 » s.....	8.39 s. à 3. m.	7. 7 m. à 4.12 s.
2 » s.. ..		1.12 m. à 5.50 s.

L'arc entier fut éclairé tout le jour du 9 avril au 3 septembre (la déclinaison du Soleil étant alors supérieure à $+7°34'$).

Partie supérieure de l'arc ordinaire (vo).

Déclinaison du Soleil.	Obscurité.	Lumière.	Époque de l'année correspondant à la déclinaison solaire.
° ′	h m h m	h m h m	
23.4 s..	3.45 s. à 6. 6	9.13 m. à 2.10 s.	Solstice d'hiver.
21 » s..	4.36 s. à 5.36	8.22 m. à 3.10 s.	15 janv.; 26 nov.
17 » s..	5.51 s. à 4.48	7. 7 m. à 3.58 s.	1er fév.; 10 nov.
12 » s..	7. 8 s. à 3.50	5.50 m. à 4.56 s.	17 fév.; 24 oct.
2 » s..	10.31 s. à 1.45	2.37 m. à 7. 1 s.	15 mars; 28 sept.

(1) En vertu de la formule posée plus haut, $\tan\frac{\delta}{2} = \cot\beta\,\frac{\sin\gamma}{\sin(\gamma+\mu)}$.

Ces nombres ne s'appliquent qu'à l'arc ordinaire d'aurore boréale. Ils ne sont plus exacts dès que le centre de l'anneau se déplace, ce qui est assez fréquent, ou lorsque l'aurore vient à s'étendre dans l'espace extérieur.

Table indiquant les heures du jour où l'aurore commençait et cessait au havre d'hivernage de la Véga.

		Commencement.		Fin.	
		h m		h m	
Déc.	7-8			7.30	du matin
»	22-23.....			8	»
»	30-31.....			7.30	»
Janv.	16-17.....	7	du soir		
»	17-18.....	9	»		
»	18-19.....	9	»	5	»
»	19-20.....	9	»		
»	23-24.....			6	»
»	27-28.....	9	»	6	»
Fév.	9-10.....			6	»
»	15-16.....	9.45	»	6	»
»	16-17.....	10.10	»		
»	21-22.....			5	»
»	23-24.....			4	»
»	25-26.....	7	»	5	»
»	26-27.....	10	»	6	»
»	27-28.....	9	»	5	»
Mars.	7-8	9	»	5	»
»	12-13.....			3.30	»
»	13-14	10	»	4	»
»	14-15.....	9	»	3.30	»
»	20-21.....	8.30	»	3	»
»	27-28.....			2	»
»	20-29.....			3	»
»	29-30.....	9	»	3	»

Si l'on compare cette Table à celle qui précède, on voit que :

1° A l'hivernage de la *Véga*, l'arc ordinaire cessait, le matin, d'être visible, dès que la partie supérieure du segment de la gloire d'aurore boréale situé au-dessus de l'ho-

rizon du lieu était illuminée par le Soleil. Ainsi, lors du solstice d'hiver, l'aurore boréale persistait le matin jusqu'à 8^h30^m. Le 1er février, elle durait jusqu'à 6^h; le 15 mars, elle cessait à 3^h, et ainsi de suite.

2° Au contraire, l'heure où les aurores faisaient leur apparition le soir paraissait être indépendante des phénomènes accessoires. L'apparition presque toujours débutait à 9^h.

DE LA CONNEXION ENTRE L'AURORE BORÉALE ET LE MAGNÉTISME TERRESTRE.

Lors de notre hivernage, du 1er novembre 1878 au 1er avril 1879, on procéda d'heure en heure à des observations, dans la maison de glace dont j'ai déjà parlé et qui servait d'observatoire. On étudia la direction et l'intensité des forces magnétiques terrestres, la pression barométrique, la température de l'air, l'aspect du ciel, etc. Les recherches sur le magnétisme seront analysées ailleurs avec détails. Elles fourniront notamment d'utiles éclaircissements sur la nature et l'importance des variations qui simultanément se produisent dans les aurores boréales en forme d'arc et dans le magnétisme terrestre. Je dois, pour le moment, et au sujet de cette question, me borner à attirer l'attention du lecteur sur ce point; « l'arc ordinaire » qui faisait rarement défaut lorsque le temps était beau et que la lumière lui était favorable, n'avait aucune influence appréciable sur les variations magnétiques normales observées, pourvu cependant que des phénomènes d'aurores boréales plus intenses ne vinssent pas le troubler. Inversement, ces aurores plus fortes agissaient d'une façon très sensible sur les aiguilles aimantées. Suivant le lieutenant Hovgaard, qui, durant l'expédition, était chargé des observations magnétiques : « Lorsque les aurores croissent en intensité, l'aiguille de déclinaison tend, bien que faiblement, à marcher vers l'ouest, tandis que l'intensité de l'aimant terrestre varie beaucoup; la composante horizon-

tale diminue et la composante verticale croît, surtout quand l'aurore se rapproche du zénith. »

SPECTRE DE L'AURORE BORÉALE EN FORME D'ARC.

Les analyses spectrales d'aurore boréale ont, comme l'on sait, fourni des résultats dissemblables. A côté d'une raie jaune ou jaune verdâtre d'une longueur d'onde de 557,0, que tous les observateurs ont remarquée, on a observé tantôt un spectre continu, tantôt un spectre à raies, se composant, quand il se montre dans sa totalité, d'une ligne rouge dont la longueur d'onde est 630,0 et que l'on voit seulement dans les aurores colorées en rouge, et de diverses autres raies, bleu verdâtre, bleues, indigo ou violettes, toutes de longueur d'ondulation plus faibles que la ligne jaune verdâtre. Des observations qu'on a faites, le professeur Angström conclut que le spectre des aurores boréales accuse l'existence de deux sources lumineuses distinctes : une partie de ce spectre, la ligne jaune verdâtre, provient de la phosphorescence de l'atmosphère supérieure; les autres lignes observées résultent de la lumière produite par des décharges électriques à une distance plus ou moins grande de la surface du globe. Pour ce motif, il serait essentiel d'obtenir des notions aussi exactes que possible sur la nature de la lumière des aurores que j'ai tenté de décrire ici et qui sont, comme je crois l'avoir prouvé plus d'une fois, notablement différentes des belles aurores boréales des contrées plus méridionales. Malheureusement, les renseignements que je puis donner à cet égard sont très imparfaits; car, pendant l'époque des observations, le froid était si âpre et le vent soufflait avec tant de violence, que des analyses spectrales soignées étaient presque impossibles à obtenir, entre autres motifs, parce que, au bout d'une minute, l'oculaire de l'instrument se recouvrait de givre

provenant des exhalaisons de l'œil de l'opérateur. Dans le but de parer à cet inconvénient, les futures expéditions polaires feront bien de se munir d'un petit observatoire vitré disposé de telle façon que le physicien et l'oculaire de son spectroscope soient complètement à l'abri des grands froids. En outre, il serait bon que le savant qui doit se livrer à de pareilles études s'y exerçât chez lui pendant quelque temps d'une manière sérieuse. Notre spectroscope à vision directe, construit avec soin pour notre usage et d'après les conseils du baron Wrede, d'ailleurs très propre à remplir son but, avait un autre inconvénient : de très faibles spectres ne pouvaient plus être observés dès que le micromètre était éclairé pour les mesures. Bref, des circonstances fortuites m'empêchèrent d'examiner les aurores boréales en forme d'arc les plus lumineuses, d'un éclat chatoyant vert et rouge, qui par deux fois se montrèrent. La réponse que je puis donner comme solution du problème se réduit donc à ce qui suit.

Les arcs d'aurore boréale très faibles ne fournissaient aucun spectre sensible, ou bien leur sommet laissait voir sur une partie du champ une très faible lueur continue gris bleuâtre. Cette lueur gris bleu se montrait avant la raie jaune verdâtre. Des aurores en forme d'arc d'une intensité moyenne par une température de — 40° donnaient toujours la ligne jaune verdâtre, dont la longueur d'ondulation était à peu près égale à 556,3. Cette ligne jaune verdâtre était entourée d'un spectre d'un bleu gris, qui, une fois par — 36°,3, s'étendit à peu près de D à F sans autre interruption que la ligne jaune verdâtre; une autre fois, par — 33°, 2, la lumière continue vert bleu disparaissait presque sur un petit intervalle de part et d'autre de la raie jaune, et, en deux places, l'éclairement uniforme du champ était interrompu par deux bandes d'un plus vif éclat que le reste. Dans ce dernier cas, le spectre me parut propre à servir de transition entre la lumière continue et

la lumière divisée en bandes. Persuadé que la différence entre les deux spectres était en connexion avec la température de l'atmosphère et les proportions variables de vapeur d'eau qui y étaient contenues, j'attendais avec impatience d'avoir l'occasion de faire une recherche d'analyse spectrale sur la lumière de l'arc d'aurore par une température de 0°. Malheureusement cette occasion ne se présenta point, car, durant l'époque de l'année où les nuits étaient encore assez sombres pour qu'on pût observer les aurores, le temps fut froid et le ciel chargé de nuages.

Je rapproche mes observations de celles qu'a faites en 1872-73 le Dr Wijkander à la baie de Mossel.

Observations du Dr Wijkander à la baie de Mossel, 1872-73.

	Température (1).	Tension de la vapeur d'eau en millimètres.	Lignes mesurées (2).
Oct. 24....	— 22°	0,78	0, 1, 3, 6, 8
» 30....	— 6	2,87	0, 5, 6
Nov. 3....	— 6	2,87	0, 1, 2, 3, 6
Déc. 5...	— 9	2,27	0, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8
Jan. 18....	— 4	3,36	0, 2, 4, 6, 8

OBSERVATIONS FAITES A L'HIVERNAGE DE LA VÉGA.

	Température.	Tension de la vapeur d'eau.	
20 mars 10h du soir.	— 18°,8.....	1,03	Aurore constituée par un arc fort peu lumineux. Elle ne fournit aucune apparence de raie.

(1) Comme le Dr Wijkander n'indique ni l'heure où les mesures ont été prises ni la température atmosphérique régnant à ce moment, j'ai pris la température moyenne du jour comme représentant celle de l'observation.

(2) D'après le numérotage de Wijkander. La ligne jaune est marquée O.

	Température.	Tension de la vapeur d'eau.	
21 mars 3h du mat.	— 17°,3.....	1,16	L'aurore présenta un amas lumineux jaune plus brillant que le reste. — Rien que la ligne verdâtre notée o.
29 mars 1h du mat.	— 36°,3.....	0,20	Arc d'aurore boréale d'intensité moyenne. La raie jaune à côté d'un spectre continu bleu grisâtre qui s'étendit à partir du o, un peu du côté rouge et assez loin vers le violet.
29 mars 10h du soir.	— 33°,2.....	0,28	Arc d'intensité moyenne. Même spectre que ci-dessus, sauf que la lueur continue fut interrompue aux alentours de la ligne jaune et parut tendre à se diviser en bandes.

Le Dr Wijkander ajoute que les lignes 4, 5, 7 font souvent défaut, mais que les autres lignes ont toujours été aperçues quel que soit l'aspect qu'ait présenté l'aurore. Il fait encore observer qu'il n'est pas impossible que des lignes plus étroites existent entre les raies 2 et 3, et aussi que 6 se convertit du côté violet en une bande assez large dont les limites n'ont pas été fixées. Par — 36°,5 de froid, la teneur en vapeur d'eau de l'air, selon les expériences, n'est que $\frac{1}{10}$ de la teneur en vapeur d'eau à — 10° et $\frac{1}{23}$ de la teneur à 0°. Il me semble donc possible que les différences qui se manifestent suivant le cas dans les spectres d'aurore boréale soient dues aux doses variables d'humi-

dité contenues dans les couches d'air situées le plus près du sol, couches que les rayons des aurores traversent forcément avant d'arriver à notre œil.

Le professeur Lenström déclare que, dans les terres de l'extrême Nord, il a vu la ligne d'aurore boréale de couleur jaune verdâtre dans le spectre de la lumière réfléchie, soit par la cime des montagnes couvertes de neige, soit par la neige d'un toit, soit par la couche de neige qui recouvre une mer glacée. Lors de l'hivernage de la *Véga*, je fis des tentatives pour démontrer, en partant de cette hypothèse, la présence de la lumière d'aurore boréale dans les basses couches de l'atmosphère; mes expériences me prouvèrent :

1° Que, près de notre lieu d'hivernage (1), aucun rayon lumineux assimilable à ceux observés par Lenström n'était réfléchi, ni par les sommets couverts de neige des environs ni par la neige elle-même tombée aux alentours;

2° Que, le jour, on pouvait observer une bande jaune nettement limitée dans le spectre de la lumière, qui, le temps étant couvert, était émise par un nuage de neige éclairé par le Soleil, ou qui nous était parvenue à travers un mur de glace à moitié transparent, épais, bleuâtre et couvert de givre. Cette bande est homogène et se termine brusquement, surtout du côté vert du champ; sa couleur est d'un beau jaune soufre sans mélange de vert. La longueur d'onde qui correspond à son milieu est sensiblement 585. Elle n'a certainement rien de commun avec la ligne d'aurore boréale.

POLARISATION DE LA LUMIÈRE D'AURORE BORÉALE.

A la suite de recherches réitérées faites au polariscope sur la lumière de l'arc d'aurore, observé durant notre hi-

(1) On doit se rappeler que l'année 1878-79 coïncidait avec une période de minima.

vernage, nous acquîmes la conviction qu'il n'y avait dans cette lumière aucune polarisation appréciable.

En rédigeant cet essai d'explication de la position des aurores dans l'espace, j'ai fait très peu d'emprunts aux écrits de mes prédécesseurs. J'ai surtout regretté que notre bibliothèque de voyage, qui toutefois était si riche, ne contînt pas les ouvrages relatifs à ce sujet de Mairan, Bravais, Fritz, Loomis. Après mon retour, je me suis aperçu qu'une méthode relative au calcul de la hauteur de l'aurore boréale et très voisine de celle dont je me suis servi ici avait déjà été proposée par Fr. Chr. Mayer (*Comment. Acad. Scient. Petropolitanæ*, t. I, p. 351; Saint-Pétersbourg, 1728) et que, entre autres savants, Torbern Bergman (*Kgl. Vet. Akad. Handl.* XXV, Stockholm, 1764, p. 193 et 249 : XXVII, 1766, p. 224) l'avait employée. Bergman arriva toutefois à des résultats erronés ; car il supposait le centre de la couronne d'aurore boréale situé sur le rayon terrestre qui passe par le pôle nord. En outre, il n'avait pas la ressource d'observations faites sur l'*arc ordinaire*, et il ne pouvait disposer que des mesures prises sur les arcs visibles des régions plus méridionales, c'est-à-dire sur des météores plus grands, mais moins réguliers Sachant combien court est le temps qu'on peut consacrer au travail lorsqu'on veut approfondir des questions spéciales, après le retour dans la patrie qui a suivi un long voyage de découvertes au milieu de régions inconnues, je n'ai pourtant pas hésité à communiquer immédiatement cette Note, relative aux traits principaux de nos observations d'aurore, plutôt que d'en renvoyer la publication à une époque indéterminée. Si mes ressources au sujet des écrits de mes prédécesseurs ont été insuffisantes, je pourrai peut-être, en revanche, faire observer que, durant la composition de ces lignes, j'ai été en mesure de comparer sans cesse les vrais phénomènes de la nature aux descriptions que j'en faisais.

Catalogue des aurores boréales en forme d'arc, nettement développées, observées durant l'hivernage de 1878-79, par 67°4'49" latitude nord et 186°36'58" longitude est de Greenwich.

Octobre 1878.

Date.	Heure.	Température de l'air.	Baromètre.	Direction du sommet de l'arc.	(1) Hauteur (γ).	(1) Étendue (2β).	Observations.
		°	mm		°	°	
19	4^h5^m m.	—14,0	754,9	NNE	20	110	Très lumineux avec rayons divergents; position déterminée au moyen des étoiles Véga, Mizar, Arcturus.
21	4^h m.	—16,4	751,0	»	»	»	Arc diffus.
22	minuit	—14,3	757,6	»	»	»	L'arc ordinaire.
24	4^h m.	—20,2	770,1	NE	»	»	Arc assez net.

Pendant le mois d'octobre, la lune fut circompolaire du 14 au 18 et pour le moins la moitié du ciel fut couverte de nuages toutes les nuits du 1er au 20, la nuit du 23 (2) et celle du 26 jusqu'à la fin du mois.

(1) Les chiffres cités dans ces colonnes se rapportent *le plus souvent* au segment obscur. Lorsque la hauteur est indiquée par deux chiffres séparés par le signe +, le premier se rapporte à la hauteur de ce segment, le second mesure la largeur de l'arc lumineux; par suite leur somme marque la hauteur totale de l'arc. L'indication de l'azimut correspond toujours aux directions N.-S.-E.-O. vrais.

Date.	Heure.	Température de l'air.	Baromètre.	Direction du sommet de l'arc.	Hauteur (γ).	Étendue (2β).	Observations.
19	4^h m.	—22°,6	751^{mm},5	NNE	10°	90°	Aurore en forme d'arc qui commença à minuit.
20	minuit	—21,8	751,4	NNE	»	90	Se voyait encore à 3^h du matin; hauteur 15°.
30	1^h m.	—25,0	756,2	NNE	»	90	Certaines parties de cet arc restèrent visibles toute la nuit.

En novembre, la lune fut circompolaire du 10 au 14 et plus de la moitié du ciel fut constamment voilée par les nuages, excepté durant les nuits des 19, 20, 22, 23 et 30. De plus, lors des nuits des 22, 23, 24, 28 et 29, il fut observé, vers le nord-est, une lueur homogène qui, traversant les intervalles des nuages, provenait certainement d'arcs d'aurore à demi-voilés.

Décembre 1878.

Date.	Heure.	Température de l'air.	Baromètre.	Direction du somme. de l'arc.	Hauteur (γ).	Étendue (2β).	Observations.
7	3^h m.	—23°,0	763^{mm},3	NNE	5°	70°	L'arc s'accrut un peu en grandeur, étendue et intensité lumineuse jusqu'à 7^h du matin. Alors des flammes parallèles ou peu divergentes montèrent de l'arc vers le zénith. A 7^h 30^m toute trace de lumière d'aurore s'était évanouie.

Date.	Heure.	Température de l'air.	Baromètre.	Direction du sommet de l'arc.	Hauteur (γ).	Étendue (2β).	Observations.
		°	mm		°	°	
17	5h s.	—21,3	756,0	NNE	10	90	Invariable pendant trois heures.
22	2h-8h m.	—34,0	781,4	NNE	10	90	Invariable durant six heures.
23	6h m.	—36,8	777,9	NE t(1) N	4	68	Peu lumineux aux limites du nuage.
26	min.-3h m.	—28,2	767,5	NE t N	8+6	112	Invariable durant trois heures. Le nuage situé au-dessous de l'arc vivement éclairé par le météore.
30	3h-6h m.	— 0,9 —12,5	748.5	N	15	135	Toute la nuit la lumière diffuse de l'aurore apparut vers le NE entre les bords des nuages.
30	7h-7h45m m.	— 5,0	748,9	NNE	»	90	

De plus, les nuits du 5 et du 24, des lueurs d'aurores boréales diffuses, provenant certainement d'arcs, percèrent un instant entre les nuages. Le 25, à 11h du soir, apparut une belle aurore qui s'étalait en éventail du zénith à l'horizon entre l'ESE et le NO t N. Entre ces azimuts se trouvaient aussi des nuages de stratus dont le bord supérieur était fortement éclairé par des lueurs d'aurore. Les rayons de l'éventail s'agitaient, se modifiaient et paraissaient faire entendre une sorte de pétillement (selon Palander). De plus, pendant la nuit qui précéda le 1er janvier, on vit une belle aurore variable dans son aspect, qui débuta avec des rayons verticaux et se transforma ensuite en un segment d'arc haut de 20° à 25° de N t E à E. Le ciel était à demi-couvert. La lune fut circompolaire du 7 au 11 décembre et la moitié au moins du ciel fut voilée par les nuages toutes les nuits du 1er au 6, celle du 11, celles entre le 12 et le 16, et les nuits des 19, 21, 27-29 et 31.

Date.	Heure.	Température de l'air.	Baromètre.	Direction du sommet de l'arc.	Hauteur (γ).	Étendue (β).	Observations.
1	min.-2^h m.	— 4°,3	746^{mm},2	NNE	20°	135°	Cet arc était intérieur à un second arc qui avait ses extrémités à O $\overrightarrow{22°}$ N et E $\overrightarrow{22°}$ S en franchissant le zénith. Au bout de trois heures l'arc se haussa et s'élargit vers l'est. L'aurore commença à paraître à 7^h du soir; elle avait 5° de haut : deux heures après survint un second arc. Le météore intérieur avait 1° de large, l'extérieur 8° de haut et 2° de large. La lueur embrassait 112° de l'horizon avec une hauteur de 10°. Après une heure les deux arcs furent réunis par des rayons irréguliers qui jaillissaient de l'arc intérieur, tandis que la hauteur du segment obscur du météore extérieur atteignait 15°. Après six heures d'intervalle, on distinguait encore des traces des deux arcs.
15	6^h m.	—20,0	748,2	N $\frac{1}{4}$ E	5+8	112	
16	1^h-3^h m.	—25,0	761,0	NNE	12	90	

Date.	Heure.	Température de l'air.	Baromètre.	Direction du sommet de l'arc.	Hauteur (γ).	Étendue (2β).	Observations.
		°	mm		°	°	
16	9h s.	—34,0	769,4	NE *t* N	10	112	
17	9h s.	—37,0	769,1	NNE	»	90	L'arc se conserva sans modifications jusqu'au 18 à 4h du matin.
18	3h m.	—38,4	769,9	NNE	10	90	
19	minuit	—34,2	775,2	NNE	8+10	»	Aurore boréale en forme d'arc visible toute la nuit du 18 à 9h du soir au 19 à 5h du matin.
19	2h-5h m	—35,4	774,6	NNE	11	90	
19	9h s.	—39,4	769,4	N *t* E	7	78	Se maintint sans grandes variations durant trois heures.
20	minuit	—37,8	768,4	»	»	»	Trois arcs placés dans l'azimut ordinaire les uns en dedans des autres. Le météore extérieur projeta des flammes à 25° de hauteur.
24	1h m.	—27,4	754,0	NNE	»	90	Persista six heures.
24	7h s.	—39,4	756,3	NE *t* N	5+7	»	Belle aurore observée du 24 à 6h du soir, jusqu'au 25 à 6h du matin, avec des arcs lumineux doubles et largement déployés par places.
25	9h-11h s.	—37,5	755,5	N	30	»	
26	minuit	—36,5	755,0	»	»	135	Beaux arcs d'aurore du 25 à 9h du soir au 26 à 4h 30m du matin.
26	2h m.	—36.6	753,7	N *t* E	30	112	
27	9h s.-min.	—33,0	744,3	»	»	»	L'arc ordinaire apparut toute la nuit, dominant un segment obscur de 5°
	6h m.	—34,0	765,8				

29	3ª m.	—38,4	751,8	NE	15+3	135	toute la nuit jusqu'à 3ʰ du matin.

En janvier, la lune fut circompolaire du 4 au 8 du mois. La moitié au moins du ciel fut voilée par les nuages toutes les nuits du 2 au 15 inclus, ainsi que les nuits des 21, 23, 27, 30 et 31. Même lorsque les étoiles brillaient au ciel, des aurores basses et faibles étaient aisément cachées par les bourrasques de neige. Mais le 22, à 9ʰ du soir et à minuit, les étoiles parurent sans qu'on eût à noter ni aurore, ni tourbillon de neige; ce fait a dû provenir d'une négligence accidentelle de l'observateur.

Février 1879.

Date.	Heure.	Température de l'air.	Baromètre.	Direction du sommet de l'arc.	Hauteur (γ).	Étendue (2β).	Observations.
		°	mm		°	°	
6	2ʰ-3ʰ m.	—32,3	769,9	NE *t* N	12+8	112	Aurore disparue à 3ʰ 30ᵐ du matin.
10	6ʰ m.	—11,5	762,6	»	»	»	Aurore faible diffuse au-dessus d'un banc sombre de 10° de haut dans le NNO.
15	3ʰ m.	—28,4	773,5	NNE	»	90	Aurore faible diffuse parfois en forme d'arc; se montra toute la nuit du 14 au 15 jusqu'à 5ʰ du matin.
15	10ʰ s.	—33,6	777,4	NE ¾ N	10	90	Des arcs plus ou moins distincts persistèrent durant toute la nuit du 15 au 16 jusqu'à 6ʰ du matin. Bande divisée en rayons orientée du NO au SE et passant par le zénith.
15	11ʰ s.	—34,5	778,0	NE *t* N	12	112	
21	3ʰ-5ʰ m.	—26,0	780,6	N	12	90	

Date.	Heure.	Température de l'air.	Baromètre.	Direction du sommet de l'arc.	Hauteur (γ).	Étendue (2β).	Observations.
		°	mm		°	°	
22	1h-5h m.	−29,4 / −33,8	780,5	NNE	10	90	Des traces d'arcs se montrèrent toute la nuit.
22	10h s.	−35,0	781,5	NNE	10	»	
23	min. 20m	−35,4	781,4	NNE	25+2	»	A l'intérieur de cet arc un autre arc de 20° + 1°. Aurore très belle durant la nuit et pendant certains intervalles. Parfois des flammes courtes dans la direction du zénith. L'étendue sur l'horizon des arcs élevés atteignait presque 180°.
23	1h-2h m.	−35,5	781,2	NNE	10	»	
24	2h-4h m.	−36,0	772,9	N	12	90	
24	10h s.-min.	−35,0	770,8	NNE	12 à 15	»	Belle aurore toute la nuit en partie masquée par une bourrasque de neige.
25	2h m.	−35,3	771,9	N ¼ E	20	»	Très bel arc d'aurore pendant toute la nuit.
25	8h s.-min.	−37,0	777,8	NNE	5	68-91	Arcs plus ou moins distincts de 7h du soir au 26 à 5h du matin. De 2h à 5h du matin apparurent des arcs doubles. Parfois des flammes jaillissaient dans la direction du zénith.
26	min.-5h m.	−36,3	777,8	NNE	»	90	
26	10h s.-min.	−36,0	776,3	NNE	»	»	L'arc ordinaire.
27	min.-6h m.	−36,5	775,5	NNE	8 à 10	90	L'aurore cessa d'être visible à partir

27	11h s.-min.	—37,3	771,5	NNE	»	90	L'aurore cessa à 6h du matin. Le 28 à 5h du matin parut un arc de 28° de haut, orienté du SE au NO.
28	min.-1h m.	—37,6	771,4	NNE	»	90	
28	11h s.-min.	—36,0	768,9	N t E	9	72	L'arc avait une belle tache lumineuse sur sa branche droite, et, abstraction faite de cette tache, il était peu régulier.

La Lune fut circompolaire du 1er au 4, ainsi que le 28 février. La moitié du ciel se voila de nuages du 2 au 20, ainsi que la nuit du 21.

Mars 1879.

Date.	Heure.	Température de l'air.	Baromètre.	Direction du sommet de l'arc.	Hauteur (γ).	Étendue (2β).	Observations.
		°	mm		°	°	
1	10h s.-min.	—34,0	775,1	N t E	4	78	
3	1h-2h m.	—35,6	772,9	»	»	»	Deux arcs d'aurore boréale parallèles. Hauteurs : 4° et 10°.
3	9h s.	—33,2	770,9	N t E $\frac{1}{2}$ E	45	146	A l'intérieur de celui-ci, trois autres arcs et les éléments d'un cinquième extérieur à ce système d'arcs multiples. Des arcs dont les centres étaient situés dans des directions absolument différentes apparurent ensuite dans le courant de la nuit entière Les plus remarquables de ceux-ci sont représentés *fig.* 7-15.

Date.	Heure.	Température de l'air.	Baromètre.	Direction du sommet de l'arc.	Hauteur (γ).	Étendue (2β).	Observations.
		°	mm		°	°	
4	10h40m s.	—20,0	750,7	NNE	15	112	Arc un moment embelli de flammes lumineuses radiantes. Lumière de l'aurore diffuse. Reste d'un arc précédent.
5	2h m.	—20,6	750,8	»	»	»	Début par les arcs ordinaires.
6	1h m.	—29,0	755,8	N	25+5	»	L'arc le plus voisin de l'horizon voilé par le brouillard.
7	9h s.	—33,0	453,7	NNE$\frac{1}{2}$E	5	101	L'arc le plus bas très régulier. Le plus haut irrégulier au triple point de vue de la courbure, de la largeur et de l'intensité lumineuse.
7	10h s.	—32,0	754,2	NNE$\frac{1}{2}$E	10	112	
7	11h s.	—34,0	754,3	NNE$\frac{1}{2}$E	5	101	
7	minuit	—35,0	754,7	NNE	15	135	
8	1h m.	—34,0	755,1	NNE	10	90	Arc quelque peu irrégulier.
8	3h-5h m.	—38,0	756,6	N	45	135	Arc déjeté émettant une lumière nette.
11	min.-2h m.	—13,0	757,4	N t N	»	112	Arc d'aurore peu lumineux.
12	11h s.	—10,0	770,3	NE t N	5	100	
13	min.-2h m.	—12,0	771,8	NE t N	8	102	
13	3h m.	—14,0	772,5	N t E$\frac{1}{2}$E	15	102	A l'intérieur de l'arc fragments d'un autre arc plus petit, ce dernier relié au premier par des rayons.
13	10h30m s.	—16,0	774,0	NE t N	8	90	

14	3h m.	−19,0	771,9	NNE	10	93	Le segment obscur. Arc de 3° de large. Toute la nuit apparition d'arcs élevés plus ou moin réguliers.
14	9h s.-min.	−23,0	766,5	NNE	15	110	Le cercle extérieur d'une aurore en forme de tranche. Celle-ci débuta par deux arcs parallèles qui ne tardèrent pas à se réunir en une bande unique très régulière limitée par deux cercles : la courbe intérieure de 5° de flèche et la courbe extérieure de 15°. La tranche persista jusqu'au 15 à 3h 30m du matin.
15	10h s.-min.	−20,0	763,0	»	»	»	Traces de l'arc ordinaire.
16	3h m.	−22,0	762,0	»	10	»	Arc d'aurore boréale faible. Une lueur diffuse d'aurore s'apercevait encore à 4h du matin.
16	9h 30m s.	−21,0	761,7	N ¿ E $\frac{1}{4}$ E	12	»	Segment sombre surmonté d'une large aurore à lueur diffuse. Entre 11h et minuit parurent deux arcs assez bas qui se coupaient près de l'horizon dans la direction N 22° $\frac{1}{2}$ E.
18	min.-1h m.	−18,0	758,0	»	»	»	Trace de l'arc ordinaire. Très large par moments.
19	3h m.	−16,0	755,9	NNE	»	90	Aurore boréale intense et irrégulière de 2h à 3h du matin.

Date.	Heure.	Température de l'air.	Baromètre.	Direction du sommet de l'arc.	Hauteur (γ).	Étendue (2β).	Observations.
		°	mm		°	°	
20	$9^h 30^m$ s.	—19,0	754,8	NNE	15	110	Arc en renfermant un autre de moindres dimensions. Voir *fig.* 16.
21	$1^h 45^m$ m.	—18,0	754,6	NNE	15	110	Segment obscur environnant un arc régulier et bas et entouré lui-même d'un bandeau lumineux homogène dont le sommet atteignait 60°. Voir *fig.* 17.
21	$2^h 15^m$ m.	—17,0	754,6	NNE	»	»	Lueur d'aurore boréale étendue et intense accumulée dans des arcs elliptiques. Voir *fig.* 18.
21	3^h m.	—18,0	754,7	NNE	»	»	Beau remaniement du météore précédent. Voir *fig.* 19.
27	11^h s.-min.	—32,0	754,1	NNE	»	90	L'aurore dura de 11^h du s. à 2^h du m.
28	10^h s.-min.	—32,0 —36,0	755,5	•	»	»	L'arc ordinaire.
29	$1^h 30^m$-$2^h 30^m$ m.	—36,0	755,4	NNE	145	170	Arc peu lumineux dont la hauteur était de 35° dans l'azimut SSO, qui s'étendait de E 17° S jusqu'à O 27° N pardessus le sud.
29	9^h s.	—32,0	755,2	NE t N	8	101	
29	10^h s.	—33,0	755,2	NNE$\frac{1}{2}$E	9	112	Nombreuses flammes dans la direction des rayons du pourtour extérieur de l'arc et vers l'intérieur sur la limite supérieure du segment obscur.

29	10h45m s.	—35,0	755,2	(1) NNE	6	»	simplement de faisceaux de flammes disposés dans la direction des rayons de la courbe; celui du milieu semblable au météore observé à 10h. L'arc extérieur constitué de rayons ne convergeant guère vers l'intérieur de l'arc. Les rayons formaient divers faisceaux variables de situation et de forme, nettement délimités vers le bas où leur éclat était le plus vif, et s'affaiblissant vers le haut par degrés insensibles sans se terminer brusquement.
29	»	»	»	(2) NNE	12	»	
29	»	»	»	(3) NNE	30	146	
29	11h s.	—36,0	755,2	(1) NNE	10	96	Ces deux météores apparurent en même temps. L'arc de la partie nord du ciel était très lumineux, plus ou moins fendu; le bord inférieur très net était par moments coloré d'un beau rouge. L'arc du sud ($\gamma = 135°$), étroit et peu lumineux, se perdit vers l'horizon de l'est en une lueur diffuse répandue dans les azimuts ENE et ESE.
29	»	»	»	(2) NNE	135	»	

Date.	Heure.	Température de l'air.	Baromètre.	Direction du sommet de l'arc.	Hauteur (γ).	Étendue (2β).	Observations.
			mm		°	°	
29	11h 30m s.	—35°,5	755,3	»	»	»	Lueur d'aurore d'éclat uniforme vers le N du firmament, limitée vers le S par un bord assez net du zénith à l'ESE. Le clair de lune empêchait de suivre le météore dans la direction de l'ouest.
30	minuit	—35,0	755,4	(1) N t E$\frac{1}{2}$E	10	100	Arcs doubles, le n° 2 contenant le n° 1, mais la courbure intérieure de celui-là était irrégulière du côté est. Fréquemment des flammes divergentes jaillissaient des bords inférieurs des arcs, lesquels bords étaient nettement circonscrits. Dans l'arc supérieur elles se déplaçaient sur la longueur du météore. Vers les parties basses de l'arc elles étaient colorées en rose; incolores dans les parties moyennes, elles se teignaient en beau vert dans la zone supérieure.
30	»	»	»	(2) N t E$\frac{1}{2}$E	27	122	
30	min.-min. 30m	—36,0	755,4	(1) NNE	10	»	Comme le montre la *fig.* 20, tous ces arcs furent observés en même temps avec des limites distinctes. Les nos 3 et 4 se perdirent vers l'horizon, et les nos 5 et 6 se fondirent en une lueur homogène orientée dans le voisinage de la direction de l'ESE à l'ONO.
30	»	»	»	(2) NNE	30	126	
30	»	»	»	(3) NNE	80	»	
30	»	»	»	(4) NNE	100	160	
30	»	»	»	(5) NNE	120	à	
30	»	»	»	(6) NNE	135	170	

30	min. 40^m	—36,0	755,4	(1) NNE	10	»
30	min. 40^m	—36,0	755,4	(2) NNE	60	156

ci-dessus. L'arc n° 2 était un peu divisé en rayons du côté est. De beaux phénomènes de coloration se manifestèrent dans les arcs conjugués. La lumière qui constituait ces arcs se résolut en flammes de rayons qui n'en conservèrent que le développement en longueur. Ces rayons ne convergeaient guère à l'intérieur de l'arc. Des faisceaux de rayons se déplaçaient avec rapidité le long de l'arc, de droite à gauche et réciproquement. En bas ils étaient colorés en beau rose, au milieu ils étaient incolores, et en haut leur teinte était verte. Dans un point particulier entre la zone rouge et la zone verte paraissait une bande jaune. Entre 1^h et 2^h, forte lueur diffuse très élargie sans limite régulière.

Pendant le mois de mars, la Lune fut circompolaire du 1er au 4 et du 27 au 31. La moitié au moins du ciel fut obscurcie de nuages durant les nuits des 9, 17, 18, 19, 22-25, 31 mars et 1er avril.

Avril 1879.

Un temps nébuleux domina sans interruption au début d'avril. Le 10 et le 12 avril, un peu avant minuit, des traces d'aurore apparurent le long de l'horizon septentrional; à dater du 13, nous ne vîmes plus aucune aurore.

Le Tableau précédent ne saurait indiquer combien le phénomène était constant dans son essence. A tout moment, quand le ciel était clair et que la faible lumière du météore n'était pas dissimulée par la clarté du Soleil ou de la Lune, on pouvait, passé 9^h du soir, s'attendre à découvrir l'arc ordinaire au côté N.-E. du firmament presque avec autant de certitude que la voie lactée dans une autre partie du ciel. Le météore était du reste si peu remarquable que, en fait d'observations qui s'y rapportaient, je n'ai cité que celles qui étaient accompagnées de chiffres ou celles qui portaient la mention expresse que l'aurore était en forme d'arc. Des notes telles que « aurore boréale au N.-E. », « aurore faible », « aurore voisine de l'horizon de N.-O. au N.-E. », ont été supprimées pour plus de brièveté. Il est certain que ces phénomènes lumineux provenaient presque toujours d'arcs à demi formés ou masqués par la Lune, ou de voiles lumineux dans le plan de la gloire. En général, les observations d'aurores boréales faites au détroit de Behring de 1878 à 1879 peuvent être caractérisées de la manière suivante :

Aurore boréale en forme d'arc, phénomène ordinaire presque régulier après 9^h du soir, avec le sommet de l'arc au N.-N.-E.

L'*aurore boréale à draperie* ne se développa dans sa totalité qu'une fois.

Les étoiles luisant seules sans clair de lune ni aurore perceptible. Ce fait s'est *peut-être* présenté une ou deux nuits, du 1er novembre au 14 avril. Avant le mois de novembre, nous n'avions pas examiné le météore avec une attention suffisante, et après le milieu d'avril les nuits ne furent plus assez sombres pour nous permettre d'observer les phénomènes lumineux peu intenses dont il a été question dans cette Note.

RECHERCHES SUR LES SULFITES ALCALINS;

PAR M. BERTHELOT.

1. On sait que l'on distingue deux séries de sulfites : les sulfites neutres et les sulfites acides, réputés répondre à la constitution d'un acide bibasique,

Soient S^2O^4, 2KO et S^2O^4, KO, HO;

Sels étudiés par MM. Muspratt, Rammelsberg et de Marignac. Ces savants ont encore signalé un bisulfite anhydre

$$S^2O^4, KO.$$

La suite de mes recherches sur les produits de l'explosion de la poudre m'a conduit à mesurer la chaleur de formation des divers sulfites de potasse et j'ai reconnu, non sans surprise, que le prétendu bisulfite anhydre, loin d'appartenir au même type que les autres sulfites, constitue en réalité, par ses réactions chimiques et par ses propriétés thermiques, un type propre, caractéristique d'une nouvelle série saline : les *métasulfites*, aussi distincts des sulfites proprement dits, que les métaphosphates et les pyrophosphates, par exemple, le sont des phosphates normaux. C'est en définissant la chaleur de formation des sulfites normaux que j'ai rencontré les discordances singulières qui m'ont mis sur la voie, et j'ai dû reprendre cette définition dès l'origine des réactions. Je vais exposer cette première recherche.

2. J'ai d'abord mesuré la *chaleur de dissolution de l'acide sulfureux gazeux dans l'eau*, en opérant avec une fiole calorimétrique close (1) et à l'abri de l'air, et en pesant directement le gaz absorbé par 600^{gr} d'eau : méthode

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 221.

plus sûre et plus rigoureuse que celle qui consiste à titrer l'acide sulfureux, surtout par l'alcalimétrie.

Poids de SO^2 absorbé.	Chaleur dégagée pour $SO^2 = 32^{gr}$.
	Cal
$7^{gr},430$ à $11°,5$	$+ 4,30$
$8^{gr},555$ à $12°,3$	$+ 4,04$
Moyenne.....	$+ 4,17$

Ce chiffre répond à 32^{gr} d'acide dissous dans $2^{lit},5$ d'eau environ. Il est sensiblement plus fort que le chiffre donné par M. Thomsen, vers $18°$: $+ 3,85$.

La différence résulte soit des erreurs que comportent les titrages indirects opérés par ce savant, soit de la différence des températures et des concentrations.

Chaleur de dilution. — Une solution récente et concentrée d'acide sulfureux (84^{gr} au litre), étendue avec 5 fois son volume d'eau, à $12°,9$, ce qui l'amène à la même dilution que la précédente, a dégagé $+ 0^{Cal},28$ pour 32^{gr} d'acide.

3. J'ai mesuré la *chaleur de neutralisation de l'acide sulfureux par la potasse,* en opérant par équivalents fractionnés, sur des acides d'origines diverses.

1° L'acide gazeux étant dissous à l'instant même et déterminé par la pesée de la fiole, j'ai trouvé :

	Cal
S^2O^4 ($64^{gr} = 5^{lit}$) + 2KO ($47^{gr},1 = 2^{lit}$), à $13°,4$.	$+ 16,2 \times 2$
S^2O^4 ($64^{gr} = 5^{lit}$) + KO ($47^{gr},1 = 2^{lit}$).....	$+ 16,5$

2° L'acide dissous la veille et déterminé par titrage (iode), les concentrations étant les mêmes :

S^2O^4 dissous + 2KO dissoute, à $13°$....	$+ 15,8 \times 2$
S^2O^4 dissous + KO dissoute, à $13°$.....	$+ 16,8$

Il semblerait qu'il y ait un léger changement dans la constitution de l'acide dissous, à moins que la différence ne tienne au procédé de dosage.

3° L'acide préparé depuis plusieurs années et titré de même :

S^2O^4 dissous + 2KO dissoute, à 11°.... + 15,7×2
S^2O^4 dissous + KO dissoute, à 11°..... + 16,4

En admettant que l'acide dissous à l'instant même était identique avec l'acide dissous la veille, la moyenne générale serait :

S^2O^4 dissous + 2KO dissoute, à 13°.... + 15,9×2
S^2O^4 dissous + KO dissoute, à 13°..... + 16,6 (1)

On en déduit l'action du deuxième équivalent de potasse sur le bisulfite *formé à l'instant même,* soit :

S^2O^4, KO, HO étendue + KO étendue.. + 15,2

L'addition d'un excès de potasse au sulfite neutre dégage une petite quantité de chaleur, soit :

+ 0,33 pour KO dissoute + SO^3K dissous, vers 12°.

Remarquons ici que l'acide préparé depuis plusieurs années n'a pas fourni des chiffres sensiblement différents de l'acide préparé immédiatement. Cependant il exerçait sur les sels d'argent les actions réductrices signalées par M. Stas, lesquelles sont dues probablement à de petites quantités d'acides thioniques.

4. *Sulfite neutre de potasse.* — La préparation de ce sel a offert quelques difficultés. Je l'ai obtenu au moyen du métasulfite cristallisé, pris sous un poids connu, dissous

(1) M. Thomsen a donné, vers 18° :

S^2O^4 dissous + 2NaO dissoute..... + 14,5×2
S^2O^4 dissous + NaO dissoute..... + 15,9

d'où résulte

S^2O^4, NaO, HO dissous + NaO dissoute... + 13,1

Ces chiffres me semblent faibles : probablement à cause du procédé de titrage de l'auteur, procédé moins correct que la pesée directe. En effet, il oxyde l'acide sulfureux par l'eau de brome, dose la liqueur alcalimétriquement (*Thermochemische Untersuchungen*, t. II, p. 248) et prend la moitié du titre acide comme représentant l'acide sulfureux.

dans l'eau et saturé par une dose strictement équivalente de potasse : on évapore la liqueur à chaud, jusqu'à cristallisation et on la met à froidir. J'ai obtenu ainsi le sulfite neutre, sous la forme d'un hydrate : SO^3K, HO, lequel perd son eau au-dessous de 120°. L'eau mère évaporée en fournit de nouvelles quantités, et cela jusqu'au bout, ou sensiblement.

J'ai mesuré la chaleur de dissolution du sulfite neutre anhydre et du sulfite hydraté : chaque expérience a été faite trois fois. J'ai trouvé :

SO^3K (79gr,1) + eau (1 p. sel + 40 p. eau), à 12°...	+ 0Cal,72
SO^3K, HO (88gr,1) + eau (1 p. + 25 p. eau), à 12°.	+ 0Cal,55

On en déduit

SO^3K sol. + HO liq. = SO^3K, HO crist., dégage..	+ 0,17

valeur inférieure à la chaleur de solidification de l'eau.

L'hydrate, depuis l'eau solide, est donc formé avec une absorption de chaleur égale à — 0,56 :

$$(0,72 + 0,16 = -0,56).$$

J'ai déjà signalé plusieurs cas de ce genre.

5. *La chaleur de formation* du sulfite neutre de potasse, depuis ses éléments, est facile à calculer; pourvu que l'on joigne aux données précédentes la chaleur de formation du gaz sulfureux, soit

$$S(16^{gr}) + O^2(16^{gr}) = SO^2 \text{ gaz}.... \quad +34^{Cal},6$$

d'après mes déterminations (ce Recueil, 5e série, t. XXII, p. 428).

On a dès lors

	Cal
$S + O^2 = SO^2$ gaz.....	+ 34,6
SO^2 gaz + eau = SO^2 dissous.....	+ 4,2
K + O + eau = KO dissoute.....	+ 82,3 (T.)
Union de l'acide et de la base dissous.	+ 15,9
Séparation du sel solide, anhydre..	— 0,7
$S + O^3 + K = SO^3K$ anhydre....	+136,3

On a encore

SO^2 gaz + KO anhydre = SO^3K anhydre . . + $53^{Cal},1$

6. *Partages.* — Le sulfite neutre de potasse est décomposé partiellement par l'acide chlorhydrique étendu, avec des phénomènes thermiques qui varient suivant les proportions relatives :

$2SO^3K$ étendu + 2HCl ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 13° . . . — 1,8
» + 9HCl . . . . . — 2,4

Ces nombres attestent le partage de la base entre les deux acides, avec formation de chlorure et de bisulfite.

$2SO^3K$ ét. + HCl ét. = S^2O^4,KO,HO diss. + KCl diss., absorberait . . . . . — 1,7

Avec 2HCl ou plus, le déplacement total exigerait : — 4,0.

Ainsi le partage observé avec un excès d'acide chlorhydrique répond à une transformation incomplète, laquelle surpasse cependant la formation du bisulfite : sans doute à cause de l'état de dissociation partielle de ce sel acide par l'eau (1).

Réciproquement, l'acide sulfureux dissous décompose partiellement le chlorure de potassium. En effet,

SO^2 dissous + KCl ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 12° . . . . + 0,48

Le calcul exact de ces partages ne saurait d'ailleurs être fait, à cause du changement rapide de constitution que le bisulfite éprouve dans ces dissolutions (*voir* plus loin mes expériences sur le métasulfite).

Avec une petite quantité d'acide chlorhydrique, telle que $\frac{1}{2}$HCl en présence de $2SO^3K$, il y a même un léger dégagement de chaleur (+ 0,6), qui semble attester la formation immédiate du métasulfite.

(1) Cf. le déplacement partiel de l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique avec formation de bisulfate. (*Essai de Mécanique chimique*, t. II, p. 587 et 642.)

DÉCOMPOSITION PYROGÉNÉE DU SULFITE DE POTASSE;

PAR M. BERTHELOT.

On admet que le sulfite neutre de potasse se décompose en sulfate et sulfure :

$$4SO^3K = 3SO^4K + KS.$$

J'ai fait une étude spéciale de cette décomposition, qui constitue l'un des caractères distinctifs les plus frappants entre les sulfites normaux et les métasulfites.

J'ai constaté que le dosage exact des produits vérifie l'équation ci-dessus de la façon la plus précise, lorsqu'on chauffe vers le rouge sombre le sulfite sec dans une atmosphère d'azote (1).

Plusieurs dosages par l'iode, faits sur les produits de trois expériences différentes, et exécutés avec les précautions voulues, c'est-à-dire dans une liqueur très étendue et rendue acide par l'acide carbonique, ont absorbé, par exemple : $31^{cc},5$; $32^{cc},5$; $30^{cc},8$ de la solution iodée. Or le sel primitif en prenait 126^{cc}. Le quart de ce dernier chiffre est bien $31^{cc},5$.

Il ne se dégage point d'acide sulfureux, contrairement à une assertion de M. Muspratt, laquelle exigerait une mise à nu de potasse inexplicable.

La décomposition du sulfite n'a pas encore lieu à 450°, le sel demeurant intact jusque vers le rouge sombre. Même à cette température, il exige un certain temps pour se transformer entièrement.

(1) Seulement le sulfuré formé contient, comme toujours, quelque peu d'un polysulfure rouge, composé que l'on rencontre dans toutes les conditions où le monosulfure seul devrait prendre naissance.

SUR LES HYPOSULFITES ALCALINS;

PAR M. BERTHELOT.

1. Dans une discussion qui s'est élevée, il y a quelques années, sur la composition des produits de l'explosion de la poudre, j'ai établi que l'hyposulfite de potasse, accusé par les analyses anciennes jusqu'à la dose de 34 centièmes, ne préexiste pas en réalité, à dose sensible, parmi ces produits. Il est introduit pendant les manipulations analytiques. Cette démonstration repose sur le fait que l'hyposulfite est entièrement détruit un peu au-dessus de 500°, température bien inférieure à celle de l'explosion de la poudre. Elle a été acceptée finalement, non sans contestations au début, par MM. Noble et Abel, à la suite des expériences de M. Debus qui a constaté que l'hyposulfite trouvé dans les analyses résultait de l'emploi de l'oxyde de cuivre pour éliminer les polysulfures alcalins. J'ai fait, depuis, la même constatation avec l'oxyde de zinc. Cet oxyde, agissant sur du polysulfure de potassium, anhydre et exempt d'oxygène, m'a fourni, à côté du sulfure de zinc, de l'hyposulfite, du sulfate et de l'hyposulfate; la proportion relative du soufre contenu dans ces trois derniers corps répondait aux rapports numériques 11, 18 et 8, dans une expérience.

La présence de l'hyposulfate, en particulier, avait échappé jusqu'ici ; il est probable que ce corps se produit également avec l'oxyde de cuivre. Il prend même naissance, quoiqu'en petite quantité, lorsqu'on détruit le polysulfure par l'acétate de zinc.

2. Ces faits étant acquis, il m'a paru utile de préciser davantage les températures de décomposition des hyposulfites alcalins. Les expériences ont été faites sur des sels desséchés d'une manière progressive, d'abord dans le vide, puis à 150°, conditions dans lesquelles ils n'éprouvent

aucune altération. Si l'on porte brusquement les mêmes sels vers 200°, au contraire, ils éprouvent un commencement de décomposition, sous l'influence de la vapeur d'eau fournie par leurs hydrates.

Lorsqu'on les chauffe plus haut, après les avoir desséchés lentement, il convient d'opérer dans une atmosphère d'azote pur et sec; la moindre trace d'oxygène provoquant une oxydation, avec sublimation de soufre.

La décomposition des hyposulfites est accusée par le titrage au moyen de l'iode, titrage qui doit tomber à moitié d'après la formule théorique

$$4S^2O^3K = 3SO^4K + KS^5.$$

On opère au bain d'alliage, les températures étant données par un thermomètre à air. J'ai trouvé :

Hyposulfite de potasse.

	Titre en iode. div
S^2O^3K théorique	323
» séché dans le vide	323
Chauffé à 255°	325
» 310° dix minutes	320
» » une heure	323
» 430° peu de temps	320
» 470°	160
» 490°	161

Hyposulfite de soude.

	Titre en iode. div
SO^3Na théorique	632
» séché à 150°	632
» » 200°	634
» » 255°	634
» » 331° dix minutes	633
» » » une heure	633
» » 358°	632
» » 400°	569
» » 470°	375
» » 490°	381

Il résulte de ces dosages que les hyposulfites de potasse et de soude résistent sans altération jusque vers 400°.

Le sel de soude s'altère déjà à cette température; le sel de potasse résiste un peu davantage, jusque vers 430°, du moins, si l'on ne prolonge pas trop la durée du chauffage: autrement il commence à s'altérer.

A 470°, la décomposition est totale. Elle est strictement théorique pour le sel de potasse. Pour le sel de soude, il y a sublimation partielle du soufre et le titre trouvé est trop fort de 8 pour 100 environ, par rapport au titre initial.

3. J'ai mesuré la chaleur de dissolution des deux hyposulfites anhydres :

		Cal
S^2O^3K séché dans le vide (1 p. du sel + 90 p. d'eau), à.....	10°	−2,49
S^2O^3Na séché à 200° (1 p. + 50 p. eau), à...	13°,5	+0,86
» 150°.....	7°,5	+0,62
» 358°.....	7°,5	+0,74

Après chauffage à 470°, la chaleur de dissolution avec le premier sel a été sensiblement la somme de celles du sulfate et du polysulfure : par suite d'une coïncidence fortuite, le chiffre observé (− 2,26) diffère à peine de celui fourni par le sel primitif.

SUR LES MÉTASULFITES;

PAR M. BERTHELOT.

1. Le *métasulfite de potasse* s'obtient en saturant par le gaz sulfureux une solution concentrée de carbonate de potasse, soit à chaud, soit même à froid, et en desséchant à 120° le sel qui se sépare par cristallisation. Le sel anhydre, déjà signalé sous le nom de *bisulfite*

anhydre par MM. Muspratt et de Marignac, répond à la formule S^2O^5K. Voici l'analyse de deux échantillons, préparés le premier en desséchant à 120°, dans un courant de gaz sulfureux sec, le sel préparé à froid; le second en desséchant ce dernier sel, à 120° et à l'air libre :

	I.	II.	Théorie.
SO^2.....	56,5	57,1	57,6
KO.....	43,3	43,3	42,4

Le soufre a été dosé sous forme de sulfate de baryte, après oxydation par le chlore dans un milieu alcalin. La potasse a été dosée sous forme de sulfate.

Ce sel se distingue par sa chaleur de formation, par sa stabilité, par son aptitude à former des hydrates et même des dissolutions distinctes de celles du bisulfite normal, enfin par sa décomposition pyrogénée.

2. *Transformation du bisulfite dissous en métasulfite.* — La formation immédiate du bisulfite de soude dissous

$$S^2O^4 \text{ dissous } (4^{lit}) + KO \text{ étendue } (1^{éq} = 2^{lit}) = S^2O^4, KO, HO \text{ dissous, dégage : } +16^{Cal},6, \text{ vers } 13°.$$

Cette dissolution, réagissant à l'instant même de sa préparation, sur un deuxième équivalent de potasse,

$$S^2O^4, KO, HO\,(1^{éq} = 6^{lit}) + KO\,(1^{éq} = 2^{lit}), \text{ à } 13°, \text{ dégage} \ldots\ldots + 15,2$$

Mais le sel dissous ne demeure pas indéfiniment dans le même état. Si l'on porte sa dissolution à 100°, afin d'en accélérer le changement, en opérant dans un vase clos et presque complètement rempli (afin d'éviter l'action oxydante de l'air), on trouve, après refroidissement, que la liqueur saturée par la potasse dégage moins de chaleur qu'à l'origine ($+12^{Cal},9$, par exemple, au lieu de $+15,2$).

Le bisulfite récemment préparé, sous forme de solution étendue, *change donc d'état dans ses dissolutions.*

Cette circonstance introduit dans l'étude thermique des

réactions de l'acide sulfureux de grandes difficultés ; à cause de l'incertitude qui règne soit sur l'état initial, soit sur l'état final des systèmes, toutes les fois que l'on ne part pas du gaz sulfureux ou des sulfites cristallisés, et que l'on n'effectue pas toutes les transformations dans une série continue de mesures calorimétriques.

Comparons maintenant ces résultats numériques avec la chaleur dégagée par l'action de la potasse sur la dissolution du métasulfite, isolé à l'avance sous forme solide, action qui ramène le sel à l'état final de sulfite neutre :

S^2O^5K dissous dans 4^{lit} d'eau, à 13°, et traité aussitôt par KO ($1^{éq} = 2^{lit}$), a dégagé : $+12^{Cal},7$.

Ce chiffre concorde avec la valeur + 12,9 trouvée plus haut pour la solution portée au préalable à 100°.

Dans d'autres essais, j'ai dissous directement le métasulfite anhydre et solide, dans la solution de potasse, ce qui a dégagé + 6,90. Cette quantité, jointe à la chaleur de dissolution du sel (— 5,7) prise avec le signe contraire, donne pour la chaleur de neutralisation : + 12,6. C'est toujours la même valeur.

Enfin la dissolution du métasulfite anhydre, portée à l'ébullition, puis conservée pendant trois jours, a dégagé ensuite avec KO étendue : + 12,5.

Tous ces nombres concordent et montrent que le métasulfite est stable dans ses dissolutions.

Au contraire, les dissolutions du bisulfite récemment préparées se transforment, surtout si on les chauffe. Tandis qu'elles dégagent d'abord $+15^{Cal},2$ avec la potasse, elles arrivent, après transformation par le temps ou par la chaleur, à ne plus dégager avec cette même potasse, en redevenant sulfites neutres, que la même quantité de chaleur que le métasulfite, soit $+12^{Cal},6$; c'est-à-dire $2^{Cal},6$ de moins.

Ainsi le bisulfite dissous, conservé ou chauffé, parvient à la constitution du métasulfite.

3. *Chaleur de formation du métasulfite.* — Il est facile d'évaluer la chaleur dégagée pendant ce changement lent; toujours en admettant l'état final identique de sulfite neutre. C'est, en effet, la différence entre la chaleur dégagée par l'action de la potasse sur le métasulfite ($+12^{Cal},6$) et la chaleur dégagée par l'action de la potasse sur le bisulfite préparé immédiatement ($+15^{Cal},2$). On a donc

Bisulfite S^2O^4,KO,HO dissous $= S^2O^5K$ dissous $+ HO$. $+2^{Cal},6$

Ainsi la déshydratation du sel a lieu dans sa dissolution même et elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur; circonstance qui explique la stabilité prépondérante du métasulfite et sa formation définitive dans les dissolutions.

Il résulte encore de ces nombres la chaleur totale de formation du métasulfite dissous, depuis la potasse et l'acide sulfureux, également dissous,

$S^2O^4(4^{lit}) + KO(2^{lit}) = S^2O^5K$ étendu,
dégage..... $+31^{Cal},8 - 12^{Cal},6 = +19^{Cal},2$

valeur supérieure à la chaleur de neutralisation de tous les acides connus; ce qui s'explique, puisqu'elle comprend deux phénomènes successifs : la formation du bisulfite normal et sa métamorphose en métasulfite.

Les effets sont ici inverses de ceux qui se produisent avec le bisulfate de potasse anhydre, S^2O^7K se transformant en bisulfate normal en présence de l'eau, avec dégagement de chaleur ($+1^{Cal},45$), après s'être dissous d'abord sans changement de constitution (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 445).

La stabilité des deux séries de sels, bisulfites et bisulfates, est également inverse, c'est-à-dire corrélative dans tous les cas avec le signe du phénomène thermique.

Ce sont là des phénomènes dont il importera désormais de tenir compte dans l'étude de la chaleur de neutralisation des acides. Je compte examiner la transformation des méta-

phosphates et des pyrophosphates en phosphates normaux, par des méthodes analogues.

4. J'ai cru utile de vérifier que le métasulfite est ramené réellement à l'état de sulfite neutre normal par la potasse. Dans ce but, aussitôt après l'action de l'alcali sur le métasulfite, accompagnée par la mesure de la chaleur résultante, j'ai mêlé la liqueur avec $1^{éq}$ d'acide chlorhydrique étendu.

La somme des deux effets thermiques, dus à la potasse, puis à l'acide chlorhydrique, a été trouvée précisément égale à la chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique par la potasse, soit $+14^{Cal},0$ à 10° : ce qui prouve que l'état initial se reproduit, sans qu'aucune transformation auxiliaire ait ajouté ses effets à la formation définitive du chlorure de potassium.

Cette vérification a été faite :

1° Avec le métasulfite hydraté, dissous au moment même et traité par la potasse, puis par l'acide;

2° Avec le même sel anhydre, traité de même;

3° Avec le bisulfite dissous, porté préalablement à 100°, traité de même après refroidissement;

4° Avec le sulfite neutre cristallisé, dissous, puis traité en sens inverse, d'abord par l'acide chlorhydrique, puis par la potasse.

5. La diversité entre le bisulfite récent et le métasulfite peut être également reconnue par l'acide chlorhydrique.

		Cal
(1)	Bisulfite préparé à l'instant (S^2O^4, KO, HO) [$1^{éq}=6^{lit}$] + HCl ($1^{éq}=2^{lit}$), à 13°	−0,26
(2)	Métasulfite sec, S^2O^5K, dissous dans HCl ($1^{éq}=2^{lit}$).	−7,41

ce qui ferait, pour la dissolution aqueuse du même sel :

$$-7,41+5,62=-1^{Cal},79.$$

Dans les deux cas, il y a un partage, qui dépend de l'état de dissociation des sels dissous. Mais la diversité des

chiffres (— 0,26 et — 1,79) accuse la diversité des dissolutions initiales : le bisulfite se changeant partiellement en métasulfite, avec un dégagement de chaleur qui compense la chaleur absorbée par la réaction de l'acide sur ce dernier sel.

6. *Hydrates du métasulfite.* — En sursaturant de gaz sulfureux une solution concentrée de carbonate de potasse, à basse température, on obtient soit du premier coup, soit par addition d'alcool, un composé cristallisé, regardé jusqu'ici comme le bisulfite normal, répondant à la formule S^2O^4,KO,HO. Sans contester aucunement l'existence d'un semblable bisulfite, lequel répond exactement aux analyses de Rammelsberg, je dois dire que les composés que j'ai obtenus, même en opérant avec une liqueur soigneusement refroidie vers 8°, renfermaient tous notablement moins d'eau que la formule n'en exige. Voici les analyses :

	Cristaux formés directement.	Eau mère des précédents par l'alcool.	Autre préparation faite vers 10°.	D'après la formule S^2O^4,KO,HO.	S^2O^4,KO,$\frac{1}{2}$HO.	$\frac{1}{3}$HO
KO.....	41,6	41,3	41,2	39,3	40,8	41,
SO^2....	55,8	54,5	55,1	53,3	55,3	56,
Eau....	2,6	4,2	3,7 (1)	7,4	3,9	2,

Déjà l'analyse de M. de Marignac indiquait des nombres trop faibles pour l'eau, trop forts pour les autres éléments :

KO.....	40,2
SO^2.....	54,6
Eau.....	5,2

Un tel corps n'est assurément pas le bisulfite normal.

(1) L'évaluation de l'eau, faite par différence, a été contrôlée par la perte à 120°, laquelle a été trouvée égale à 3.45.

Ce qui le prouve tout à fait, c'est que cet hydrate, loin de perdre aisément par la chaleur son excès d'acide, à la façon du bicarbonate de potasse, perd uniquement son eau à 120° et devient anhydre, en conservant tout son acide sulfureux.

Nous allons trouver la confirmation de ces résultats dans les chaleurs de dissolution comparées du sel anhydre et du sel hydraté :

7. *Chaleur de dissolution :*

S^2O^5K anhydre + eau (1 p. + 40 p.),	
à 10°.....	−5,69; −5,69 (1)
à 13°.....	−5,62; −5,61; −5,62
$S^2O^5K\,\frac{1}{2}HO$ + eau, à 13°.....	−5,68
$S^2O^5K\,\frac{1}{3}HO$ (2) + eau, à 10°.....	−5,52

On voit que la chaleur de dissolution du sel anhydre et celle des sels hydratés sont les mêmes; comme si l'eau était simplement adhérente par capillarité et non combinée.

Le métasulfite récemment dissous éprouve en outre certains changements de constitution, qui se traduisent par une ascension très sensible du thermomètre calorimétrique dans l'espace de quelques minutes.

8. *Chaleur de formation du métasulfite :*

$S^2 + O^4 = S^2O^4$ gaz.....	+ 69,2
Dissolution.....	+ 8,3
$K + O = KO$ dissoute.....	+ 82,3
Union.....	+ 19,2
Séparation du sel anhydre.....	+ 5,7
$S^2 + O^5 + K$.....	+184,7

(1) Chaque nombre représente deux mesures, très concordantes d'ailleurs. Les chiffres se rapportent à cinq préparations différentes.

(2) Ces rapports traduisent les chiffres bruts obtenus à l'analyse.

On a encore :

$$S^2O^5 \text{ gaz} + KO \text{ anhydre} \ldots\ldots + 66{,}9$$
$$SO^2 \text{ gaz} + SO^3K \text{ solide} \ldots\ldots + 13{,}8$$

9. *Décomposition pyrogénée du métasulfite.* — L'action de la chaleur constitue l'un des caractères les plus frappants du métasulfite. En effet, le métasulfite sec ne perd pas d'acide sulfureux, même à 150°.

Si on le porte vers le rouge sombre, il dégage cependant de l'acide sulfureux, mais *sans régénérer à aucun moment du sulfite neutre,* du moins si l'on opère avec les précautions convenables. On reconnaît, en effet, que le métasulfite peut être changé nettement et entièrement en sulfate de potasse et soufre sublimé :

$$2S^2O^5K = 2SO^4K + SO^2 + S.$$

J'ai vérifié cette équation par des mesures exactes, en opérant comme il va être dit.

Observons d'abord que le volume de l'acide sulfureux indiqué par la formule est la *moitié* de celui qui répondrait à la réaction normale d'un bisulfite :

$$S^2O^5K = SO^3K + SO^2.$$

Le sulfite neutre devrait se détruire d'ailleurs à son tour en sulfate et sulfure, conformément à l'équation

$$4SO^3K = 3SO^4K + KS,$$

équation que j'ai vérifiée expressément (*voir* p. 78).

J'ai opéré sur le métasulfite sec, dans un tube rempli à peu près en totalité, au sein d'une atmosphère d'azote sec. J'ai pris soin de procéder par échauffement progressif et en recueillant à mesure les gaz au dehors, afin d'en empêcher les réactions ultérieures sur les sels restant dans l'intérieur du tube. J'ai reconnu ainsi :

1° Que le volume du gaz sulfureux est précisément la

moitié du volume exigé par la seconde formule (bisulfite normal) ;

2° Que le sel résidu est constitué par du sulfate à peu près pur, n'exerçant qu'une action insignifiante sur une solution d'iode.

Observons d'ailleurs que le métasulfite ne se change nettement en sulfate et acide sulfureux que s'il est chauffé entièrement seul et dans un tube qu'il remplit. Si l'on opère au contraire en plaçant le sel dans un espace vide considérable et dans un courant d'un gaz, même inerte, tel que l'azote, le sel commence à se dissocier en acide sulfureux, qui est entraîné, et sulfite neutre, qui fournit ensuite une certaine dose de sulfate. La réaction du soufre sur le sulfate de potasse pourrait également reproduire de l'acide sulfureux et du sulfure, si l'on élevait la température jusqu'au rouge. Mais ces diverses complications peuvent être évitées en agissant comme il vient d'être dit.

10. Quoi qu'il en soit, les réactions décrites ci-dessus caractérisent très nettement le métasulfite.

Ce sel, par sa stabilité et ses réactions, offre avec le bisulfite normal des relations analogues à celles qui distinguent les éthylsulfites proprement dits : C^4H^5O, KO, S^2O^4, obtenus dans la décomposition de l'éther sulfureux par les alcalis, et les éthylsulfites : $C^4H^5S^2O^5, KO$ (autrement dit hydréthylsulfates), obtenus par l'oxydation des sulfures d'éthyle.

11. Dressons maintenant la liste d'un certain nombre de sels dérivés des acides du soufre connus jusqu'à ce jour, en y joignant leur chaleur de formation depuis les éléments.

Première liste. — Rapport : $S^2 : K$.

	Cal
Bisulfure : S^2K	+ 53,0
.....	.....
Hyposulfite : S^2O^3K	+ 133,7
.....	.....

	Cal
Métasulfite : S^2O^5K.....	+ 184,6
Hyposulfate : S^2O^6K.....	+ 205,7
Bisulfate (métasulfate) : S^2O^7K.....	+ 236,6
Persulfate : S^2O^8K.....	»

Deuxième liste. — Rapport : $S^2 : K^2$.

Sulfure : S^2K^2.....	+ 102,2
.....	.....
.....	.....
.....	.....
Sulfite : $S^2O^6K^2$.....	+ 272,6
.....	.....
Sulfate : $S^2O^8K^2$.....	+ 342,2
.....	.....

On voit que le métasulfite forme une série régulière avec l'hyposulfite et le métasulfate, l'oxygène croissant suivant une progression arithmétique. On aperçoit aussi la progression parallèle des chaleurs de formation, lesquelles croissent proportionnellement au poids de l'oxygène fixé, conformément à la remarque faite par Dulong sur les deux oxydes d'étain.

Dans la première série

O^3 fixé sur S^2K formant S^2O^3K, dégage ..	$3 \times 26,8$
O^2 fixé sur S^2O^3K formant S^2O^5K	$2 \times 25,5$
O^2 fixé sur S^2O^5K formant S^2O^7K	2×26

On a encore :

O fixé sur S^2O^5K formant S^2O^6K	21,1

Enfin dans la seconde série les mêmes chiffres, ou à peu près, se retrouvent :

O^6 fixé sur S^2K^2	$6 \times 28,4$
O^2 fixé sur $S^2O^6K^2$.....	$2 \times 25,2$

SUR LE SÉLÉNIURE D'AZOTE;

PAR MM. BERTHELOT ET VIEILLE.

M. Verneuil ayant eu l'obligeance de nous remettre, avec beaucoup de libéralité, un échantillon de séléniure d'azote, nous avons déterminé la chaleur dégagée par l'explosion de cette dangereuse substance. En opérant comme avec le sulfure d'azote (ce Recueil, 5e série, t. XXVII, p. 212), deux essais à volume constant, chacun effectué sur 3^{gr}, ont donné

$$AzSe^2(93^{gr}) = Az + Se^2 : +42^{Cal},9 \text{ et } +42,4; \text{ moy. : } +42^{Cal},6.$$

A pression constante, on aurait : $+42^{Cal},3$;

D'après le volume de l'azote recueilli dans notre appareil, la proportion de cet élément s'élevait à 14,7 centièmes; au lieu de 15,0 (1).

Le séléniure d'azote est donc formé avec absorption de chaleur : $Az + Se^2 = AzSe^2 : -42,3$;

De même que ses congénères, le sulfure d'azote

$$Az + S^2 = AzS^2 : -31,9;$$

Et le bioxyde d'azote

$$Az + O^2 = AzO^2 : -21,6.$$

La chaleur absorbée croit avec l'équivalent, conformément à des relations très générales et que l'un de nous a déjà discutées avec développement. (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXI, p. 391.)

(1) L'azote était mêlé avec un quart de son volume de gaz étrangers, savoir sur 100 volumes : acides sélénhydrique et carbonique (8), oxyde de carbone (12), hydrogène (7).

Ces gaz proviennent en partie des impuretés du séléniure, corps amorphe et insoluble, et en partie d'un accident d'expérience, dû au graissage de la bombe. Cela fait 3 à 4 centièmes d'impuretés. M. Verneuil en signale d'ailleurs à peu près 3 dans ses analyses.

RECHERCHES SUR LES CHROMATES;

PAR M. BERTHELOT.

1. J'ai été conduit à reprendre l'étude des chromates alcalins, au point de vue de leur chaleur de formation depuis les bases génératrices. Cette donnée joue un rôle capital dans la statique chimique; elle met en évidence et elle explique la formation prépondérante du bichromate de potasse, qui est l'une des réactions essentielles dans la fabrication industrielle des chromates.

Je vais examiner les sujets suivants : 1° chaleur de dissolution des bichromates de potasse et d'ammoniaque et de l'acide chlorochromique; 2° chaleur de neutralisation de l'acide chromique par la potasse et par l'ammoniaque; 3° réaction des acides sur les chromates.

2. DISSOLUTION. — *Bichromate de potasse.*

Cr^2O^7K ($147^{gr},1$) dissous dans 40 fois son poids d'eau, à $11°,6$..... $-8^{Cal},51$

Ce chiffre s'accorde avec les données des autres auteurs, obtenues à des températures un peu différentes : soit $-8,54$ (Graham); $-8,51$ (Thomsen); $-8,53$ (Morges).

Sa variation avec la température (calculée d'après les chaleurs spécifiques) est faible : $-0,006(t-15)$.

3. *Bichromate d'ammoniaque.* — Le sel vendu sous ce nom dans le commerce renferme presque toujours un excès d'acide et une certaine dose de potasse. Malgré ces variations de composition, l'aspect physique du sel demeure à peu près le même, sauf de légers changements dans la teinte. Aussi toute expérience, relative au bichromate d'ammoniaque, ne peut-elle être réputée valable que si elle est accompagnée par l'analyse du sel même mis en expé-

rience. J'ai opéré sur le vrai bichromate, comme le prouvent les analyses suivantes :

	Trouvé.	Calculé.
Cr^2O^3	{ 42,0 (1) / 40,5 (2) }	41,2
AzH^3	13,0	13,5
H-total (3)	3,2	3,1

J'ai opéré toutes les mesures qui suivent avec ce même sel.

$Cr^2O^7AzH^4$ (126gr) [1P du sel + 40P eau], à 13° ..... $-6^{Cal},22$

Joignons à ces chiffres les suivants, qu'il m'a paru inutile de déterminer à nouveau :

CrO^4K (97gr,1) + eau : $-2^{Cal},55$ (Graham) : — 2,63 (Morges),
CrO^3 (50gr) + eau : $+1^{Cal},1$ (Graham)

Le dernier nombre montre combien est faible l'affinité de l'acide chromique pour l'eau et pourquoi cet acide ne forme pas des hydrates définis stables, corrélatifs de l'énergie chimique prépondérante des acides forts, tels que ceux des acides sulfurique, azotique, chlorhydrique. L'acide chromique anhydre se rapproche, au contraire, des acides faciles à séparer de l'eau, tels que les acides sulfureux et carbonique qui se dégagent, de même que l'acide chromique, à l'état anhydre.

4. *Acide chlorochromique* (oxychlorure chromique).

$Cr^2O^4Cl^2$ (155gr) (1P du corps + 100P eau), à 8° : + 17,02
et + 16,33; moyenne ..... + 16,67

Ce chiffre est comparable à la chaleur de dissolution des chlorures d'étain et d'arsenic.

---

(1) Par pesée, après réduction par voie humide et précipitation; ce qui fournit des chiffres un peu forts, comme on sait.

(2) D'après le pouvoir oxydant, après élimination de l'ammoniaque.

(3) Par combustion avec l'oxyde de cuivre et pesée de l'eau produite.

On en tire que

$$CrO^2Cl \text{ liquide} + O \text{ gaz} = CrO^3 \text{ cristallisé} + Cl \text{ gazeux}$$

dégagerait, en l'absence de l'eau : $+10^{Cal},9$.

L'acide chlorochromique vient se placer, sous ce rapport, entre les chlorures acides très oxydables (phosphore, silicium) et le perchlorure d'étain. Il s'écarte, au contraire, des chlorures métalliques ordinaires, dont la chaleur de formation surpasse en général celle des oxydes correspondants (*voir* ce Recueil, 5e série, t. XV, p. 185).

5. Neutralisation. — *Chromates de potasse.* — D'après M. Thomsen, on a

$$CrO^3 \text{ étendu} + NaO \text{ étendue, à } 18^\circ \ldots . \quad +12^{Cal},4$$

J'adopterai cette valeur pour CrO^3 étendu + KO étendue.

Un calcul fondé sur les chaleurs spécifiques des dissolutions (Marignac) montre qu'elle varie de $-0,03$, par chaque degré d'élévation de température.

On aura donc, à 12° : $+12,6$; à 8° : $+12,7$.

J'ai trouvé d'ailleurs :

$$Cr^2O^7K\,(14^{gr},1 = 6^{lit}) + KO\,(47,1 = 2^{lit}), \text{ à } 12^\circ \ldots . \quad +11,6;$$

nombre qui s'accroît d'une petite quantité ($+0,13$) par l'addition d'un excès de potasse.

On déduit de là la chaleur du bichromate, depuis l'acide et la base :

$$2\,CrO^3 \text{ étendu} + KO \text{ étendu, à } 12^\circ : +25,2 - 11,8 = +13^{Cal},4.$$

Vers 8° : $+13,6$; vers 18° : $+13,2$ (1).

6. *Chromates d'ammoniaque.* — J'ai trouvé

$$Cr^2O^7Am\,(120^{gr} = 4^{lit}) + AzH^3\,(2^{éq} = 1^{lit}), \text{ à } 12^\circ \ldots . \quad +10,2,$$

En ajoutant ensuite $2KO\,(1^{éq} = 2^{lit})$, de façon à déplacer

(1) M. Thomsen a donné à 18°, pour $2\,CrO^3$: $+13,1$.

l'ammoniaque dissoute dans le chromate neutre, $+3,2$.

Le même déplacement étant opéré directement sur le bichromate d'ammoniaque, j'ai obtenu

$$Cr^2O^7Am\,(126^{gr} = 4^{lit}) + 2KO\,(1^{éq} = 2^{lit}),\ \text{à } 12^\circ\ldots \quad +13,24.$$

Le déplacement étant total, ou sensiblement, dans les cas de ce genre, comme je l'ai établi ailleurs, il en résulte

$$2CrO^3 \text{ étendu} + AzH^3 \text{ étendue, à } 12^\circ : [25,2 - 13,2] = +12,0,$$
$$CrO^3 \text{ étendu} + AzH^3 \text{ étendue, à } 12^\circ : \tfrac{1}{2}[12,0 + 10,2] = +11,1.$$

Entre la chaleur de formation des sels de potasse et d'ammoniaque dissous, on retrouve ici cette différence à peu près constante ($+1,5$ pour le sel neutre; $+1,6$ pour le sel acide), déjà observée pour la plupart des acides connus.

7. Pour comparer la chaleur véritable de formation des chromates à celle des autres sels, il convient de la rapporter à l'état solide des corps réagissants, conformément aux principes que j'ai établis à cet égard. On a ainsi :

Acide anhydre.

		Cal
(I)	CrO^3 solide $+$ KO solide $= CrO^4K$ solide.	$+47,8$
	$2CrO^3$ solide $+$ KO solide $= Cr^2O^7K$ solide.	$+53,4$

Acide hydraté.

(II)	$[CrO^3$ solide $+$ HO solide$] + KHO^2$ solide $= CrO^4K$ solide $+ H^2O^2$ solide.....	$+29,5$
	$[2CrO^3$ solide $+ H^2O^2$ solide$] + KHO^2$ $= Cr^2O^7K$ solide $+ 3$HO solide.....	$+37,3$

Ces chiffres sont fort inférieurs à la chaleur de formation des sulfates de potasse. En effet :

Acide anhydre.

(I)	SO^3 solide $+$ KO solide $= SO^4K$ solide....	$+70,7$
	$2SO^3$ solide $+$ KO solide $= S^2O^7K$ solide.	$+83,8$

Acide hydraté.

$$(II)\quad \begin{cases} SO^4H \text{ sol.} + KHO^2 = SO^4K + H^2O^2 \text{ sol.} & +40, \\ 2SO^4H \text{ sol.} + KHO^2 = S^2O^3KH + H^2O^2 \text{ sol.} \\ \quad +48{,}2\,;\ S^2O^7K + 3HO \text{ solide} \ldots\ldots & +43{,}6 \end{cases}$$

La prépondérance de l'acide sulfurique sur l'acide chromique, dans toute condition comparable, est ainsi mise en évidence.

Poussons plus loin ces comparaisons. La chaleur de formation du chromate neutre solide, calculée d'après la formule (II) relative à l'acide hydraté, surpasse celle de l'acétate (¹) : + 21,9; mais elle est moindre que celle de l'azotate (+ 42,6).

8. Ces chiffres donnent une idée générale de l'énergie relative de l'acide chromique, comparé aux autres acides, dans l'état solide. Pour préciser davantage, il est nécessaire d'envisager les acides, tels qu'ils existent en présence de l'eau : condition dans laquelle les acides forts ont perdu une portion de leur énergie, répondant à la formation de certains hydrates stables; tandis que les acides qui ne forment pas d'hydrates, ou qui ne forment que des hydrates dissociés, agissent à peu près comme en l'absence du dissolvant.

Quoique ce mode de comparaison ne puisse être établi en toute rigueur, dans l'état actuel de nos connaissances, on s'en rapproche cependant beaucoup, en envisageant la chaleur de formation depuis les acides dissous et en la rapportant aux sels anhydres et séparés de l'eau. Cela est permis, du moins toutes les fois que ces sels eux-mêmes ne forment pas des hydrates stables et non dissociables. (Voir *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 591 et 595.)

Voici les chiffres qui définissent les chromates comparés aux autres sels, d'après ce procédé de calcul :

(¹) *Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1883, p. 590.

Chromates.

	Cal
CrO^3 dissous + KO dissoute = CrO^4K solide.....	+15,2
$2CrO^3$ dissous + KO dissoute = Cr^2O^7K solide.....	+21,9

On a d'ailleurs :

Sulfates.

SO^4H dissous + KO dissoute = SO^4K solide...	+18,8
$2SO^4H$ dissous + KO dissoute = S^2O^8KH solide.	+18,1

Chlorure.

HCl dissous + KO dissoute = KCl solide....	+17,9

Acétate.

$C^4H^4O^4$ dissous + KO dissoute = $C^4H^3KO^4$ sol...	+10,1

Carbonates.

CO^2 dissous + KO dissoute = CO^3K solide...	+ 6,8
$2CO^2$ dissous + KO diss. + HO = C^2O^6KH solide.	+16,5

Les prévisions tirées de cette liste, d'après l'ordre relatif de grandeurs des chaleurs de formation, répondent, comme je vais le montrer, aux faits observés.

9. Réactions des acides sur les chromates (1). — 1° *Acide chlorhydrique.* — J'ai trouvé, par expérience :

	Cal
$2CrO^4K$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) + HCl ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 11°.....	+2,4
Cr^2O^7K ($147^{gr} = 4^{lit}$) + KCl ($1^{éq} = 2^{lit}$).....	+0,0
Cr^2O^7K ($147^{gr} = 4^{lit}$) + HCl ($1^{éq} = 2^{lit}$).....	−0,1

On conclut de ces chiffres que deux équivalents de chro-

(1) Rappelons les données suivantes, tirées de mes expériences et qui permettent le calcul des chaleurs de neutralisation pour toute température usuelle :

	Cal
SO^4H étendu + KO étendue, dégage..	+ 15,7 − 0,03 (t − 20)
HCl étendu + KO étendue.....	+ 13,6 − 0,05 (t − 20)
$C^4H^4O^4$ étendu + KO étendue.....	+ 13,3 − 0,006 (t − 20)

mate neutre sont changés en bichromate et chlorure, par un seul équivalent d'acide chlorhydrique.

En effet, $27,5 - 25,2 = +2,3$ calculé; au lieu de $+2,4$ trouvé.

Le bichromate et l'acide chlorhydrique n'exercent au contraire qu'une action réciproque très faible.

C'est d'ailleurs ce que les chiffres tirés de notre dernière liste (p. 97) permettaient de prévoir. Car la formation de $2CrO^4K$ solide dégage $+30,4$; celle de $2KCl$: $+35,8$; celle de $KCl + Cr^2O^7K$: $+39,8$. C'est donc cette dernière qui répond au maximum thermique. L'expérience prouve, en effet, qu'elle détermine l'action fondamentale (1).

L'acide azotique se comporte comme l'acide chlorhydrique, d'après le calcul comme d'après l'expérience.

2° *Acide sulfurique.* — Un demi-équivalent forme d'abord du bichromate. En présence d'un grand excès d'acide, j'ai trouvé

$$CrO^4K\,(1^{éq} = 2^{lit}) + 6SO^4H\,(1^{éq} = 2^{lit}),\ \text{à } 11^\circ \ldots\ +0^{Cal},38$$

Ce chiffre répond à un déplacement très avancé, sinon total, avec formation de bisulfate, lequel exigerait

$$+14,0 - 13,4 = +0,6.$$

3° *Acide acétique.*

$$2CrO^4K\,(1^{éq} = 2^{lit}) + C^4H^4O^4\,(1^{éq} = 2^{lit}),\ \text{à } 11^\circ \ldots\ +1,5$$

Ainsi un équivalent d'acide acétique transforme deux équivalents de chromate neutre en bichromate. En effet,

$$+26,8 - 25,2 = +1,6 \text{ calculé};$$

(1) On néglige ici les phénomènes secondaires, dus à la dissociation du bichromate en sel neutre et acide, ou sel acide (trichromate, etc.) par l'eau : phénomènes qui pourraient être manifestés, si l'on exagérait les proportions relatives de quelques-uns des composants.

mais ce dernier sel demeure à peu près inattaqué par un excès d'acide (1). En effet,

Cr^2O^7K dissous + $C^4H^4O^4$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 11°..... — 0,02

Ces faits montrent que l'acide chromique est bien plus faible que l'acide sulfurique, lequel ne partage pas sensiblement les bases alcalines avec l'acide acétique. Ils répondent d'ailleurs aux prévisions thermiques, car

$2CrO^4K$ solide dégage, en se formant...	+30,4
$2C^4H^3KO^4$.....	+20,2
$C^4H^3KO^4 + Cr^2O^7K$.....	+32,0

La formation du bichromate répond donc encore au maximum thermique.

4° *Acide carbonique :*

$2CrO^4K$ ($1^{éq} = 2^{lit}$) + C^2O^4 ($44^{gr} = 22^{lit}$), à 9°..... — 0,4

Ce chiffre indique un déplacement partiel, avec formation de bichromate et de bicarbonate. En effet, le déplacement total exigerait

$$24,4 - 25,2 = -0,8.$$

Le phénomène est déjà accusé par le changement de teinte des liqueurs, ainsi qu'on l'a remarqué depuis longtemps. Il se traduit ici par une absorption de chaleur, due à l'inégalité des chaleurs de dissolution des sels solides.

Le calcul, rapporté à ceux-ci, indiquerait pour la formation de

$2CrO^4K$.....	+30,4
$2CO^3K$	+13,6
$2C^2O^6KH$	+33,0
$Cr^2O^7K + C^2O^6KH$.....	+38,4

(1) L'action du bichromate sur l'acétate de potasse ne donne aucun effet thermique appréciable. Mais ce résultat n'offre pas de signification précise; car la chaleur dégagée, en cas de déplacement, serait négligeable.

C'est toujours le bichromate joint au bicarbonate qui répond au maximum thermique. On voit par là très clairement que les déplacements réciproques des acides, lorsqu'ils sont accompagnés par des phénomènes d'équilibre, ne dépendent pas de leur force relative, accusée par la grandeur des quantités de chaleur ou par tout autre caractère. Mais ils sont subordonnés au maximum thermique, qui résulte de la formule des sels acides et autres composés secondaires.

Cependant la formation même du bicarbonate ne saurait devenir totale, comme celle du chlorure ou de l'acétate, à cause de son état de dissociation partielle en présence de l'eau. De là résultent des équilibres et la possibilité d'une réaction inverse, quoique toujours partielle, du bichromate sur le bicarbonate. Les expériences suivantes confirment cette prévision :

$Cr^2O^7K\,(147^{gr} = 4^{lit}) + C^2O^6KH\,(1^{éq} = 4^{lit})$, à 8°..... $+0,5$

la décomposition totale exigeant $+0,8$ environ; on voit qu'il y a décomposition partielle, avec formation de chromate neutre.

Avec le carbonate neutre et le bichromate, la réaction va plus loin.

$Cr^2O^7K\,(147^{gr} = 4^{lit}) + CO^2K\,(1^{éq} = 2^{lit})$, à 8°..... $+1,5$

La décomposition totale exigerait $+1,8$ environ.

10. En résumé, sur les deux équivalents de potasse que renferme le chromate neutre, envisagé comme bibasique : $Cr^2O^4, 2KO$, il en est un qui tend à se séparer sous l'influence des autres acides : il se sépare complètement, si l'acide antagoniste est puissant; partiellement, si l'acide est faible. Cette séparation facile ne résulte pas cependant d'une chaleur de formation trop peu considérable et comparable à celle des acides faibles; mais elle est la conséquence de la grande chaleur de formation du bichromate

de potasse (rapportée à l'état solide), laquelle en détermine la production prépondérante. Déjà j'avais signalé une tendance analogue, qui détermine la formation du bisulfate de potasse et explique par sa valeur thermique le partage des bases entre l'acide sulfurique et les acides même puissants, tels que l'acide azotique et l'acide chlorhydrique (1). Avec le bichromate, les phénomènes s'étendent jusqu'aux acides faibles; ils sont même plus nets, et leur explication manifeste plus clairement encore les mêmes relations thermochimiques.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DE L'ACIDE CHROMIQUE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Les chromates de potasse ont été employés dans la fabrication de certaines matières explosives; le bichromate d'ammoniaque chauffé isolément se décompose même avec incandescence : c'est aussi un composé explosif. Ces circonstances m'ont engagé à déterminer la chaleur dégagée dans de telles décompositions. Elle dépend de la chaleur d'oxydation propre, par l'oxygène libre, des corps mis en œuvre, jointe à la chaleur de formation des chromates, à partir de l'oxyde de chrome, de l'oxygène et de l'alcali.

2. *Neutralisation de l'oxyde de chrome. Sulfate.* — J'ai pris comme point de départ l'alun de chrome et de potasse, sel chromique bien défini. J'ai trouvé :

Alun de chrome ($500^{gr} = 12^{lit}$) + 3KO ($1^{éq} = 2^{lit}$),
à 8° ..... $+24^{Cal},66$

La liqueur séparée du précipité était claire et *neutre* au tournesol, ce qui exclut la formation d'un sel basique.

(1) *Essai de Méc. chim.*, t. II, p. 586 et 639.

On tire de là :

Système initial.

Cr^2O^3 précipité, $3SO^3$ étendu, 3KO étendue, SO^4K dissous.

Premier cycle.

Cr^2O^3 précipité + $3SO^3$ étendu ...	x
SO^4K étendu + Cr^2O^3, $3SO^3$ étendu.	négligeable
3KO étendue + Alun dissous	+ 24,66

Deuxième cycle.

$3SO^3$ étendu + 3KO étendue, à 8°,7 : $16{,}04 \times 3 = +48{,}12$

d'où $x = +48{,}12 - 24{,}66 = +23{,}46$

On a donc, en résumé :

Cr^2O^3 précipité + $3(SO^3, HO)$ étendu, à 8°... $+23^{Cal},5$;

soit, pour un équivalent de SO^3, HO étendu : + 7,8.

Cette valeur est un peu plus faible que celle (+ 8,2) obtenue par M. Thomsen, à 19°, à l'aide de la même réaction.

L'écart est dû, soit à la différence entre les températures, soit à la différence entre les états de l'oxyde de chrome. Ce dernier oxyde, en effet, est susceptible d'états moléculaires multiples et tels que leur différence de constitution, pour $Cr^2O^3 = 76^{gr}$, se traduit par des dégagements de chaleur surpassant $+2^{Cal},3 \times 3 = +6^{Cal},9$ (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 174).

Ces effets sont déjà sensibles lorsqu'on emploie un excès de potasse pour précipiter l'alun de chrome. J'ai obtenu :

Alun de chrome ($500^{gr} = 12^{lit}$)
+ 4KO ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 8°,4. +27,11 et +27,42.

La liqueur est claire, fortement alcaline, et ne renferme pas de chrome dissous en proportion appréciable. Avec 3KO j'avais observé seulement + 24,66; l'écart est donc de $2^{Cal},8$ dans les conditions de ces essais.

3. *États multiples de l'oxyde de chrome.* — L'oxyde de chrome ainsi précipité offre une teinte un peu plus foncée et semble plus contracté que l'oxyde obtenu avec

une dose de potasse strictement équivalente. Peut-être retient-il, d'ailleurs, quelque dose d'alcali. En faisant abstraction de cette dernière circonstance, son union avec l'acide sulfurique étendu dégagerait

$$48,12 - 27,42 = +20,70 \text{ pour } Cr^2O^3;$$

soit $+ 6^{Cal},9$ pour $1^{éq}$ d'acide.

L'écart entre 23,5 et 20,7, soit 2,8, répondrait à la condensation moléculaire. Il pourrait s'élever jusqu'à 6,9, d'après ce qui a été dit plus haut. Tout ceci pour l'oxyde de chrome hydraté.

Avec l'oxyde anhydre, et surtout dans l'état produit avec incandescence (Berzélius), l'écart serait assurément plus grand, et la chaleur de neutralisation dès lors moindre. On s'explique par là la résistance plus grande aux acides de l'oxyde calciné; une même réaction étant d'autant plus difficile, toutes choses égales d'ailleurs, que l'énergie mise en jeu par les composants est moins considérable. Pour préciser davantage, il faudrait pouvoir dissoudre à froid l'oxyde de chrome calciné dans quelque réactif; ce que nous ne savons pas faire.

4. *Chlorure.* — J'ai procédé par double décomposition :

Alun de chrome ($500^{gr} = 12^{lit}$) $+ 4$ BaCl ($1^{éq} = 2^{lit}$),
à $8°,5$ ..... $+ 11^{Cal},43$

On tire de là :

État initial.

Cr^2O^3 précipité, KO étendue, 4BaO étendue, $4SO^3$ étendu, 4HCl étendu.

Premier cycle.

	Cal
Cr^2O^3 précipité $+ 3SO^3$ étendu	$+ 23,46$
KO étendue $+ SO^3$ étendu, à $8°$	$+ 16,07$
4BaO étendue $+ 4$HCl étendu	$+ 55,40 + \alpha$
Réaction	$+ 11,43$
	$+ 106,36 + \alpha$

Deuxième cycle.

	Cal
$4BaO$ dissous $+ 4SO^3$ étendu	$+73,68 + 7$
KO étendue $+ HCl$ étendu, à 8°. . .	$+14,16$
Cr^2O^3 précipité $+ 3HCl$ étendu . . .	x
	$x + 87,84 + 7$

$$x = 18,52 + \alpha - 7.$$

α est la variation de la chaleur de formation du chlorure de baryum dissous entre 18° et 8°; 7 la variation analogue pour le sulfate de baryte. Ces quantités ne peuvent être calculées, faute de connaître la chaleur spécifique de l'eau de baryte; mais la différence $\alpha - 7$ en est indépendante; elle égale sensiblement $-0,01(t-18)$, d'après les chaleurs spécifiques connues : soit $+0,1$ entre 18° et 8°, ce qui porterait x à $+18,6$, différence négligeable.

On a donc :

Cr^2O^3 précipité $+ 3HCl$ étendu, à 8°,4 . . . . . $+18^{Cal},5$

ce qui donne pour la saturation de HCl étendu : $+6,2$; chaleur qui se rapporte à l'oxyde de chrome pris sous l'état même où la potasse l'a précipité dans l'expérience précédente. M. Thomsen, à l'aide de la même réaction à 18°, a trouvé pour la saturation de HCl : $+6,9$.

Ces chiffres varient, comme il a été dit plus haut, suivant les états moléculaires de l'oxyde de chrome.

5. Voici maintenant quelques données auxiliaires :

1° L'action d'un grand excès d'acide sulfurique sur l'alun de chrome

Alun ($500^{gr} = 2^{lit}$) $+ 30SO^4H$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), à 6° . . . . $+0,95$

L'acide sulfurique dégage donc de la chaleur en agissant sur l'alun de chrome.

Avec le sulfate de chrome pur, la chaleur dégagée devrait être accrue de la chaleur absorbée dans l'action de l'acide sur le sulfate de potasse, soit $-2,0$ environ; ce qui

porterait vers + 3,0 la chaleur dégagée. Sous ce rapport, le sulfate de chrome s'écarte donc des sulfates alcalins pour se rapprocher du sulfate ferrique $Fe^2O^3, 3SO^3$, lequel dégage + 1,4 par l'action de $3SO^4H$ étendu, d'après mes mesures.

En d'autres termes, nous avons affaire à des bases faibles, dont les sels sont en partie dissociés par l'eau et dont l'état de combinaison se complète sous l'influence d'un excès d'acide (*Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXX, p. 157).

2° L'action propre d'un grand excès d'acide chlorhydrique sur le chlorure de chrome étendu est négligeable; c'est-à-dire qu'elle dégage sensiblement la même quantité de chaleur que la simple dilution de l'acide.

3° L'addition du chlorure stanneux acide ($SnCl, HCl$) étendu à la solution acide et étendue du chlorure chromique ($Cr^2Cl^3, nHCl$) dégage sensiblement la même quantité de chaleur que la simple dilution du chlorure stanneux.

4° Il en est de même de l'addition du chlorure stannique en solution étendue à la liqueur précédente. Donc il n'y a pas d'action notable entre le chlorure chromique et l'acide chlorhydrique étendu, ou les deux chlorures d'étain étendus. Dans les réactions où ces corps interviennent, il suffit de faire entrer dans le calcul leurs chaleurs de dilutions propres.

6. *Réduction de l'acide chromique.* — J'ai opéré sur trois composés définis : le chromate neutre de potasse, le bichromate de potasse, corps cristallisés et faciles à obtenir très purs, enfin l'acide chlorochromique, purifié par des rectifications à point fixe. J'ai étudié l'effet thermique des agents réducteurs, tels que les acides iodhydrique, sulfhydrique, sulfureux, chlorure stanneux : toujours en présence d'un notable excès d'acide.

J'ai dû écarter les expériences relatives à l'acide sul-

fureux, qui fournit toujours une dose notable d'acide hyposulfurique, et à l'acide sulfhydrique, qui engendre des composés intermédiaires mal connus. L'acide chlorochromique a été aussi écarté, à cause d'une trace de chlore libre.

On a tenu compte dans toutes ces évaluations des chaleurs spécifiques des dissolutions, lesquelles apportent une correction très sensible aux indications et notes du calorimètre.

Acide iodhydrique (deux expériences concordantes) :

$$Cr^2O^7K\,(147^{gr} = 4^{lit}) + 8HCl\,(1^{éq} = 2^{lit}) + 8KI\,(1^{éq} = 2^{lit}),\ \text{à } 8^\circ,\ \text{dégage} \ldots\ldots\ +76,91$$

L'action dure dix minutes environ.

On tire de là :

État initial.

$$Cr^2O^3 + O^3 + H^3 + I^3 + KO\ \text{étendue} + 7HCl\ \text{étendu} + 5KI\ \text{étendu}.$$

État final.

$$Cr^2Cl^3\ \text{étendu} + 4KCl\ \text{étendu} + 3HO + I^3\ \text{dissous dans}\ 5KI\ \text{étendu} + 7HO.$$

Premier cycle.

Cr^2O^3 précipité $+ O^3 +$ eau $= Cr^2O^6$ étendu	x
Cr^2O^6 étendu $+$ KO étendue, à 8°	$+ 13,6$
$3(H + I) +$ eau $- 3HI$ étendu	$+ 39,6$
3 (HI étendu $+$ KO étendue)	A
Réaction	$+ 76,9$
	$A + x + 130,1$

Deuxième cycle.

Cr^2O^3 précipité $+ 3HCl$ étendu	$+ 18,5$
KO étendue $+$ HCl étendu, à 8°	$+ 14,1$
$3(H + O) = 3HO$	$+ 103,5$
3 (HCl étendu $+$ KO étendue)	A
$5KI$ dissous $+ I^3$	$- 1,2$
	$A + 135,3$

L'oxyde de chrome est envisagé ici dans l'état où il est précipité de l'alun par un poids équivalent de potasse.

On tire de là :

Cr^2O^3 précipité $+ O^3 +$ eau $= 2\,Cr\,O^3$ étendu... $+5^{Cal},2$

Chlorure stanneux. — 1° Chromate neutre (deux expériences concordantes) :

$Cr^2O^8K^2$ ($194^{gr} = 4^{lit}$) $+ 6\,HCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$)
$+ 8\,SnCl, HCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), dégage..... $+119,9$

On tire de là

État initial.

$Cr^2O^3 + O^3 + H^3 + Cl^3 + 2\,KO$ étendu $+ 2\,HCl$ étendu
$+ 3\,(SnCl, HCl)$ étendu.

État final.

Cr^2Cl^3 étendu $+ 2\,KCl$ étendu $+ 3\,HO + 3\,SnCl^2$ dissous $+ 5\,HO$.

Premier cycle.

Cr^2O^3 précipité + eau $= Cr^2O^6$ étendu....	x
Cr^2O^6 étendu + 2KO étendue.....	$+ 25,4$
$3\,(H + Cl)$ + eau $= 3\,HCl$ étendu.....	$+117,9$
Réaction.....	$+116.9$
	$x + 260,2$

Deuxième cycle.

Cr^2O^3 précipité $+ 3\,HCl$ étendu.....	$+ 18,5$
$2\,KO$ étendue $+ 2\,HCl$ étendu.....	$+ 28,2$
$3\,(SnCl, HCl)$ étendu $+ Cl^3$.....	$+115,5$
$3\,(H + O) = 3\,HO$.....	$+103,5$
	$+265,7$

On tire de là :

Cr^2O^3 précipité $+ O^3 +$ eau $= 2\,CrO^3$ étendu... $+5^{Cal},5$

2° Bichromate (deux expériences concordantes) :

Cr^2O^7K ($147^{gr} = 4^{lit}$) $+ 6\,HCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$)
$+ 8\,SnCl, HCl$ ($1^{éq} = 2^{lit}$), dégage..... $+118,1$

On tire de là :

État initial.

$$Cr^2O^3 + O^3 + H^3 + Cl^3 + KO \text{ étendu} + H\,Cl \text{ étendu} + 3(Sn\,Cl, H\,Cl) \text{ étendu}.$$

État final.

$$Cr^2Cl^3 \text{ étendu} + K\,Cl \text{ étendu} + 3\,HO + 3\,SnCl^2 \text{ dissous} + 4\,HO.$$

Premier cycle.

Cr^2O^3 précipité + eau = Cr^2O^6 étendu....	x
Cr^2O^6 étendu + KO étendu.....	+ 13,6
3(H + Cl) + eau = 3HCl étendu	+117,9
Réaction.....	+115,2
	x +246,5

Deuxième cycle.

Cr^2O^3 précipité + 3HCl étendu.....	+ 18,5
KO étendu + H Cl étendu.....	+ 14,1
3(Sn Cl, H Cl) étendu + Cl^3.....	+115,5
3(H + O) = 3HO	+103,5
	+251,6

On tire de là :

Cr^2O^3 précipité + O^3 + eau = 2Cr O^3 étendu.. $+5^{Cal},1$

La moyenne générale des valeurs :

$$+5,2;\ +5,5;\ +5,1, \text{ est } +5^{Cal},3;$$

chiffre aussi exact qu'on peut l'espérer dans des déterminations indirectes, fondées sur la différence de très grands nombres.

7. J'ai adopté dans ces calculs la chaleur de chloruration du chlorure stanneux + 38,5 (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 331). Il est nécessaire d'employer un excès notable d'acide chlorhydrique, si l'on veut amener une réduction totale et une transformation bien

définie du chlorure stanneux ; ainsi que je l'ai établi il y a quelques années (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. V, p. 328), en rectifiant diverses expériences de M. Thomsen sur les agents d'oxydation et de chloruration, expériences dans lesquelles il n'avait pas tenu compte suffisamment des actions secondaires.

Il a dû arriver quelque chose d'analogue pour l'acide chromique ; car le savant auteur indique pour la réduction de cet acide par le chlorure stanneux (*Pogg. Ann.*, CLI, 210) le chiffre : + 109,78 ; tandis que mes expériences donnent (en tenant compte de la substitution de l'acide chlorhydrique à l'acide chromique dans le chromate) : + 114,5 avec le chromate neutre ; + 114,7 avec le bichromate. L'expérience thermique est trop facile d'ailleurs pour comporter de telles erreurs, qui s'élèvent à près de 5 pour 100. Mais il n'en serait pas de même si le chlorure stanneux était un peu altéré, ou s'il avait agi incomplètement, ou si le dosage de l'acide chromique laissait à désirer. L'emploi que j'ai fait de sels cristallisés, tels que les chromates, en présence d'un excès de chlorure stanneux et d'acide, ne laisse pas place à ces doutes.

La chaleur même d'oxydation de l'oxyde de chrome avait été donnée par M. Thomsen d'abord comme égale à + 6,2, par suite d'erreurs compensées, puis comme égale à + 9,4 ; les calculs étant établis d'après ses propres données sur la chaleur de formation de l'eau, du chlorure stannique, sur la neutralisation de l'oxyde de chrome, etc., lesquelles diffèrent un peu des miennes.

8. J'adopterai en définitive la valeur + 5,3, comme la plus approchée.

On en déduit, en y joignant mes autres expériences, le Tableau suivant :

Acide chromique.	Cr^2O^3 précipité $+ O^3 = 2\,CrO^3$ cristallisé	+ 3,1

Chromate de potasse.	Cr^2O^3 préc. $+ O^3 + 2KO$ étendue $= 2CrO^4$ étendu, à 8°.....	$+30,7$
	Cr^2O^3 préc. $+ O^3 + 2KO$ étendue $= 2CrO^4K$ solide.....	$+35,9$
	Cr^2O^3 précip. $+ O^3 + 2KO$ solide $= 2CrO^4K$ solide.....	$+50,9$
Bichromate de potasse.	Cr^2O^3 précip. $+ O^3 + KO$ étendue $= Cr^2O^7K$ étendu, à 8°.....	$+18,9$
	Cr^2O^3 précip. $+ O^3 + KO$ étendue Cr^2O^7K solide.....	$+27,4$
	Cr^2O^3 précipité $+ O^3 + KO$ solide $= Cr^2O^7K$ solide.....	$+56,5$
Bichromate d'ammoniaque.	Cr^2O^3 préc. $+ O^3 + AzH^3$ étendue $+ HO$ liq. $= Cr^2O^7AzH^3$ ét., à 12°	$+17,3$
	Cr^2O^3 préc. $+ O^3 + AzH^3$ étendue $+ HO$ liq. $= Cr^2O^7AzH^4O$ cr..	$+23,5$

9. Soit une oxydation dégageant par chaque équivalent d'oxygène (8^{gr}) entré en réaction : A^{Cal}.

Les produits demeurant les mêmes, la même oxydation effectuée :

1° Au moyen de l'*acide chromique dissous*, avec formation d'oxyde de chrome précipité, dégagera : $A - 1^{Cal},8$;

2° Au moyen de l'*acide chromique cristallisé* : $A - 1,1$, valeur fort voisine de l'oxygène libre;

3° Au moyen du *bichromate de potasse dissous*, cédant O^3 avec mise en liberté de KO étendue : $A - 6,3$;

4° Au moyen du *bichromate de potasse dissous*, cédant O^3, avec formation de sulfate de potasse et de sulfate de chrome, en présence d'un grand excès d'acide sulfurique dilué : $A + 7,1$.

Avec formation de chlorure de potassium et de chlorure chromique : $A + 5,1$.

L'excès sur l'oxygène libre est dû à l'union de l'acide et de l'oxyde de chrome.

5° Au moyen du *bichromate cristallisé*, cédant O^3 et

oxydant le *carbone* et le *soufre*, avec formation d'oxyde de chrome et d'un sel de potasse, tel que le carbonate de potasse et le sulfate de potasse; il convient de tenir compte de la chaleur de formation propre de ces derniers sels (solides).

$$Cr^2O^7K + S = Cr^2O^3 + SO^4K, \text{ dégagerait...} \quad +66^{Cal},0$$
$$\text{Soit} + 22,0 \text{ pour O.}$$
$$Cr^2O^7K + 1\tfrac{1}{2}C = Cr^2O^3 + CO^3K + \tfrac{1}{2}CO^2 \ldots \quad +57,3$$
$$\text{Soit} + 19,1 \text{ pour O.}$$

Les chiffres réels, c'est-à-dire observables lorsqu'on opère par voie sèche, devraient être accrus de la chaleur Q dégagée par la transformation de l'oxyde de chrome précipité en oxyde calciné.

10. *La décomposition explosive du bichromate d'ammoniaque :*

$$Cr^2O^7, AzH^4O = Cr^2O^3 + Az + 4HO \text{ gaz},$$
$$\text{dégagerait} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad + 39^{Cal} + Q.$$

D'après les chaleurs spécifiques connues des produits, cette quantité de chaleur les porterait à une température voisine de $1150^\circ + \frac{Q}{34}$; ce qui explique le caractère explosif de la réaction et l'incandescence qui l'accompagne. Ces effets résultent essentiellement de la combustion interne, effectuée entre l'ammoniaque et l'acide chromique.

La réaction directe des deux corps, en l'absence de l'eau, dégagerait beaucoup de chaleur, près du double :

$$2CrO^3 \text{ sol.} + AzH^3 \text{ gaz} = Cr^2O^3 + 3HO \text{ gaz} : + 73^{Cal},3 + Q.$$

Ce qui s'explique à cause de l'énergie perdue par l'action du gaz ammoniac avec l'acide chromique et l'eau pour former le bichromate cristallisé. Toutes ces déductions sont conformes aux faits des expériences courantes.

SUR LA LIQUÉFACTION DE L'OXYGÈNE DE L'AZOTE ET DE L'OXYDE DE CARBONE (1);

PAR MM. SIGMUND VON WROBLEWSKI ET KARL OLSZEWSKI.

Traduction par M. CHARLES BAYE.

§ 1. — HISTORIQUE.

Le premier essai de liquéfaction des gaz permanents qui ait été exécuté en grand remonte à Daniel Colladon (2). Il avait construit à cet effet, en 1828, un appareil dont la partie essentielle consistait en un tube de verre très fort et presque capillaire. Ce tube sortait verticalement de l'appareil, non loin de son extrémité; il se recourbait par en bas, en forme d'Ω; tout au bout, il était scellé. La branche terminale était plongée dans un mélange réfrigérant; on pompait le gaz contenu dans un grand réservoir, et on le comprimait dans le tube au moyen d'une presse hydraulique. Le liquide provenant de la liquéfaction du gaz devait se rassembler dans la branche refroidie. L'expérience donna des résultats négatifs, bien que le refroidissement eût été poussé jusqu'à $-30°$C., et la compression jusqu'à 400^{atm}.

Plus tard, Faraday et Natterer échouèrent également. Faraday (3) refroidissait les tubes de verre servant à la compression des gaz, dans le mélange de Thilorier, acide carbonique solide et éther. Ce mélange se trouvait sous la cloche d'une machine pneumatique. Faraday le refroidissait fortement en pompant l'air et en accélérant ainsi

(1) *Annalen der Physik und Chemie*, nouvelle série, t. XX; 1883.

(2) Cité dans le Mémoire de Raoul Pictet, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII, p. 226; 1878.

(3) FARADAY, *Philosophical Transactions for* 1845, p. 155 et 173 (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 120; *Poggendorff's Annalen*, t. II, p. 193, année 1848.

l'évaporation. La tension de vapeur de l'acide carbonique solidifié descendit jusqu'à 12 pouces de pression de mercure. La température du bain d'acide carbonique solide et d'éther était mesurée au moyen d'un thermomètre à alcool, qui, à partir de 32° F. (0°C.), jusqu'en bas, était divisé en degrés, sur une longueur égale à la distance entre 212° (100°C.) et 32° F. Lorsque la raréfaction fut arrivée à son maximum, on obtint la température minima : elle était de —110°C. L'oxygène, à cette température et sous la pression de 27^{atm}, ne montra pas la moindre tendance à se liquéfier; il en fut de même de l'azote sous une pression de 50^{atm} et de l'oxyde de carbone sous une pression de 40^{atm}. Faraday reconnut la cause de ces insuccès : il les attribua à ce qu'on n'avait pas encore atteint une température suffisamment basse. Les expériences de Natterer (1) confirmèrent brillamment cette conclusion; elles lui donnèrent la certitude que l'on ne peut liquéfier ces gaz par la pression seule, fût-elle même de 3000^{atm} environ. Thilorier tenta ensuite d'appliquer le mélange de Thilorier aux gaz ainsi comprimés; mais ses essais échouèrent contre des difficultés pratiques.

Ce ne fut qu'après un intervalle de vingt ans que la question fut reprise simultanément par M. Cailletet et par M. Raoul Pictet, et cette fois non sans succès. Les expériences exécutées par ces investigateurs (2), en 1877, sont trop connues pour qu'il soit nécessaire de les décrire en détail. Lorsque M. Pictet ouvrit le robinet de son appareil métallique, très fortement refroidi par l'évaporation de l'acide carbonique liquide, et donna issue à l'oxygène qui s'y trouvait sous une pression de 450^{atm} environ, il vit nettement un jet de liquide sortir avec une extrême violence.

(1) Natterer, *Wiener Berichte*, t. V, p. 351, année 1850; t. VI, p. 557, année 1851; et t. XII, p. 199, année 1854.

(2) Cailletet, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 132 (1878); Raoul Pictet, *loc. cit.*, p. 145.

M. Cailletet comprima l'oxygène, l'azote et l'oxyde de carbone jusqu'à 300^{atm}, dans un tube de verre, refroidi à — 29° C. par l'acide sulfureux liquide, puis il supprima brusquement la pression : un nuage apparut nettement dans le tube.

Ces expériences avaient démontré la possibilité de liquéfier l'oxygène, mais elles n'avaient pas, tant s'en faut, résolu la question.

Voici ce que disait M. Jamin à l'Académie des Sciences, le 24 décembre 1877 :

« La possibilité de liquéfier ou de solidifier l'oxygène est maintenant démontrée. Les deux expériences se valent : celle de M. Pictet ajoute peu à celle de M. Cailletet; car, si le premier annonce avoir vu l'oxygène se précipiter à l'état liquide, tout semble indiquer qu'il n'en a eu qu'une vue très fugitive, et, d'autre part, le brouillard constaté par M. Cailletet au moment de la détente montre que l'oxygène a cessé d'être transparent, c'est-à-dire gazeux, et qu'il est devenu solide ou liquide. Avoir vu le liquide ou le brouillard, sans recueillir l'un ou l'autre, c'est tout un. L'expérience définitive est encore à faire : elle consistera à maintenir l'oxygène liquide à la température de son ébullition, comme on le fait pour le protoxyde d'azote, ou à l'état solide, comme l'acide carbonique, se conservant à cet état à cause de l'énorme chaleur latente que la gazéification exige (1). »

La façon dont s'exprime M. Berthelot n'est pas moins caractéristique.

« On ne peut guère démontrer davantage, en pareille matière du moins, jusqu'au jour où quelque savant, instruit par les découvertes actuelles, réussira à isoler dans l'état statique de liquides stables et susceptibles d'être maintenus d'une manière permanente devant le regard, ce que per-

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1218; 1877.

sonne n'a réussi à faire à l'heure présente, les gaz qui viennent d'être liquéfiés pour la première fois par M. Cailletet, dans l'état dynamique, si je puis m'exprimer ainsi, c'est-à-dire dans l'état de liquides qui ne se forment sous l'œil de l'observateur que pour s'évaporer aussitôt (1). »

M. Cailletet (2), l'année dernière, fit un nouvel essai pour liquéfier complètement l'oxygène. Il avait modifié son appareil : comme M. Colladon, il avait recourbé en ∩ par en bas le tube de compression. Il refroidit ce tube par de l'éthylène liquéfié. Rien n'est plus facile que de transvaser ce produit, du récipient de liquéfaction, dans un vase de verre; avec un thermomètre à sulfure de carbone, on peut constater qu'il bout à — 105°, sous la pression atmosphérique; ébullition tranquille. M. Cailletet comprima l'oxygène sous une pression de 150^{atm}, dans un tube de verre refroidi à la température d'évaporation de l'éthylène; il ne se produisit aucune apparence de liquéfaction, tant que la pression fut maintenue constante. Mais, au moment de l'expansion, M. Cailletet vit se produire nettement une ébullition tumultueuse, d'une durée appréciable, et correspondant à une projection de liquide dans la partie froide du tube. Cette ébullition se produisit très loin du fond du tube. Il n'a pu reconnaître si le liquide préexiste ou s'il se forme pendant la diminution de pression, car il n'a pu voir la surface de séparation du gaz et du liquide. Il n'attend plus rien de l'éthylène : c'est ce que l'on peut conclure de la fin de son Mémoire; il espère reculer encore la limite de ces froids extrêmes, par la condensation de liquides plus difficiles à liquéfier que l'éthylène.

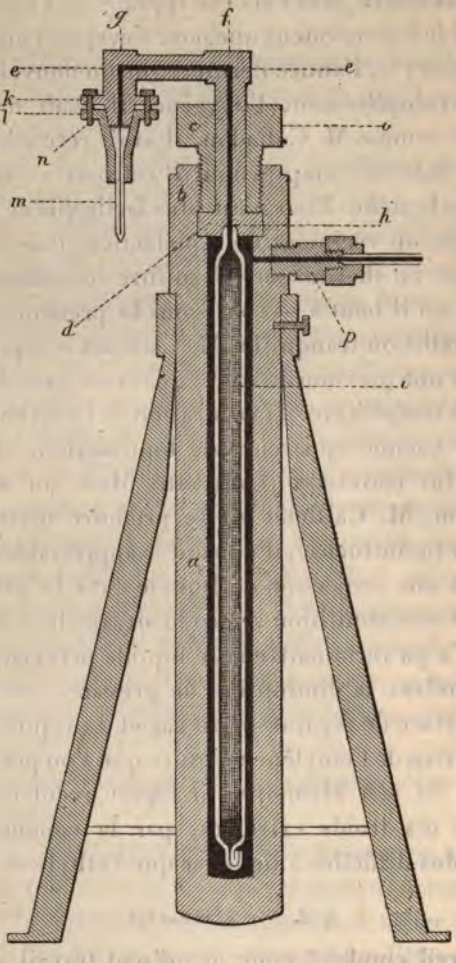
§ 2. — L'appareil.

L'appareil employé pour le présent travail a été construit selon les indications et sous la surveillance de l'un

(1) Berthelot, *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1272; 1877.
(2) Cailletet, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1224-1226, année 1882.

de nous, avant son voyage à Cracovie, à Paris, dans les ateliers de M. E. Ducretet. Il consiste en un cylindre creux

Fig. 1.



ab (*fig.* 1), de fer forgé. La longueur du cylindre est de $0^m,63$, la profondeur est de $0^m,58$. Le diamètre intérieur est, en *a*, de $0^m,036$, et en *b* de $0^m,095$. La partie supé-

rieure porte, en *b*, un pas de vis dans lequel on peut fixer, au moyen d'un écrou de bronze *c*, la pièce de bronze *d*. Cette pièce *d* a été coupée à la scie, horizontalement, selon *ee*; elle est traversée par deux trous verticaux, selon *f* et *g*. Un tube d'acier, excessivement étroit et très fort, a été soudé dans ces trous et dans la petite gouttière faite au milieu de la section *ee*; puis le morceau enlevé à la scie a été soudé à sa place primitive. Le tube d'acier s'élargit dans la pièce de bronze *d*, en *h*; dans cet élargissement est mastiqué un large tube de verre *i*, ouvert en haut et en bas. La pièce de bronze *d* a, en *k*, un collet avec protubérance conique. *l* est un manchon de bronze dont le canal central, également conique, est adapté exactement à la protubérance. Dans ce canal est mastiqué un fort tube de verre fermé par en bas. Ce tube a un diamètre intérieur de $0^{m},015$ environ. Le collet et le manchon peuvent être rapprochés ensemble au moyen de quatre vis *n*, assez étroitement pour ne point laisser passer de gaz entre eux. L'écrou de bronze *c*, pour pouvoir être adapté facilement à la pièce de bronze *d*, est scié verticalement en deux parties dans la direction de l'axe; ces deux parties sont maintenues ensemble par deux boulons d'acier passant horizontalement dans la direction *o*. L'ajutage *p* fait communiquer l'intérieur de l'appareil avec le manomètre et la pompe de M. Cailletet.

L'appareil possède une force de résistance qui, d'après le calcul, est de 500^{atm}. Le mode d'emploi est le même que celui de l'appareil de M. Cailletet. Le cylindre creux *ab* est rempli de mercure; quant au tube de verre *i*, il est rempli du gaz à essayer; il en est de même pour le tube d'acier et pour le petit tube *m*. Quand on fait fonctionner la pompe, le gaz est refoulé dans le tube *m* par le mercure montant dans le tube de verre *i*, et il est comprimé dans ce tube *m* (1).

(1) On a fait en bronze la pièce *d*, parce qu'il était impossible de l'exécuter en acier. Mais, pour qu'elle ne puisse pas être attaquée par le mer-

Nous avons fait construire cet appareil spécialement pour étudier l'influence que la quantité de gaz dissoute dans le liquide peut exercer sur la tension superficielle, par conséquent pour continuer les recherches exécutées l'année précédente par l'un de nous à Paris (¹). A cet effet, on met dans le tube *m* une goutte du liquide à essayer et l'on engage dans ce tube un petit tube capillaire extrêmement mince.

L'appareil peut servir aussi pour toutes les expériences que l'on fait avec l'appareil de M. Cailletet. Il suffit pour cela de remplacer la pièce de bronze *d* par une autre pièce de bronze : celle-ci est en forme de ⊥ ; elle est percée selon son axe, elle porte une pièce de verre qui y est mastiquée et qui est soufflée à la manière des tubes de M. Cailletet. Dans ce cas, notre appareil a, sur celui de M. Cailletet, l'avantage de permettre de travailler avec une quantité de gaz cinq à six fois plus considérable.

Nous n'avions point d'abord l'intention de procéder à la liquéfaction des gaz. Nous voulions voir jusqu'à quel point nous pourrions déterminer les températures au moment de l'expansion de gaz préalablement comprimés. Ces expériences nous ont conduits à la pensée d'appliquer aux expériences de M. Cailletet le principe déjà employé par Faraday : abaisser la température d'ébullition d'un liquide en accélérant l'évaporation de ce liquide dans le vide. Il nous était d'autant plus facile d'exécuter ces expériences, que l'un de nous, pendant son séjour à Paris, avait eu largement l'occasion de se familiariser avec tout ce qui concerne la construction et la manipulation des appareils de M. Cailletet, ainsi qu'avec les méthodes de recherche employées par l'inventeur. Les appareils de M. Cailletet sont

---

cure, tout le canal, comme je l'ai déjà mentionné, se compose d'un tube d'acier excessivement étroit. Le mercure qui monte ne peut donc jamais venir au contact du bronze.

(¹) WROBLEWSKI, *Comptes rendus*, t. XCV, p. 284-287 et p. 342-343 ; 1882.

maintenant classiques; ils sont très répandus en France et ils ont déjà fait faire une série d'importantes découvertes. En ce qui concerne les méthodes, M. Cailletet n'en a pas fait un secret : il les a expliquées publiquement pendant l'Exposition d'électricité à Paris, et plus tard au laboratoire de M. Debray, à l'École Normale supérieure.

La *fig.* 2 représente l'appareil monté pour l'exécution de nos expériences.

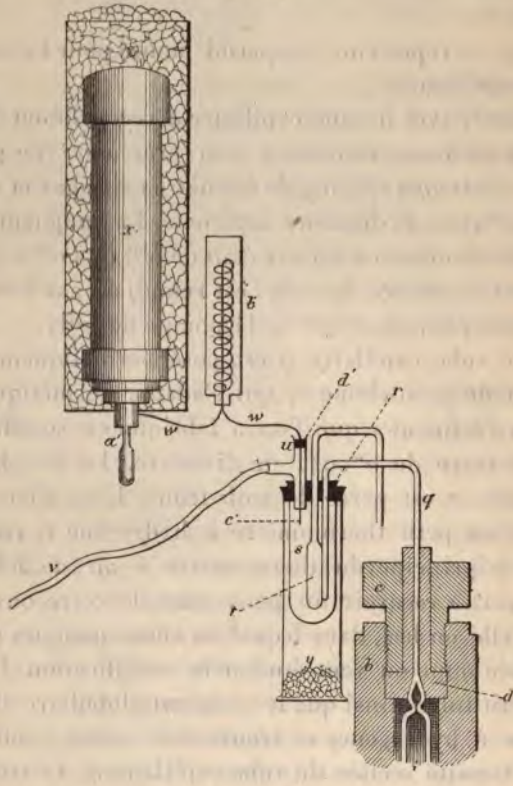
Le tube *i*, avec le tube capillaire *q* recourbé en arrière et scellé au bout, contient à peu près 200^{cc} de gaz. Le tube capillaire *q* a 0^{m},009 de diamètre extérieur et un peu plus de 0^{m},002 de diamètre intérieur. La longueur de la branche recourbée en arrière était de 0^{m},13 à 0^{m},15, selon qu'il était nécessaire. Le tube *i* est rempli du gaz à essayer; pour le remplir, on se sert de la pompe de Jolly.

Sur le tube capillaire *q* est posé hermétiquement un bouchon de caoutchouc *r*, qui s'adapte hermétiquement aussi au récipient *s* que l'on a fabriqué en soufflant un tube de verre de 0^{m},041 de diamètre. Le bouchon de caoutchouc *r* est percé de trois trous. L'un d'eux sert à recevoir un petit thermomètre à hydrogène *t*, construit d'après le principe du thermomètre à air de Jolly. Le second sert à recevoir un petit tube de verre ouvert en haut, scellé en bas, dans lequel on verse quelques gouttes du liquide dont on veut étudier la solidification. Le fond de ce petit tube, ainsi que le récipient globulaire du thermomètre à hydrogène, se trouve à la même profondeur que l'extrémité scellée du tube capillaire *q*. Le troisième trou est traversé par un court tube de verre *u*, en forme de T. Ces trois pièces sont engagées hermétiquement dans le caoutchouc.

L'une des extrémités du tube *u* (en T), celle qui est dirigée latéralement, est reliée par un large tube de plomb *v* à la grande machine pneumatique à un corps de

pompe et à double effet, du système Bianchi. L'autre extrémité, celle qui se trouve dans la direction de l'axe du récipient *s*, sert à recevoir un mince tube de cuivre *w*, de 2^{m} de longueur, qui conduit au récipient *x* de la pompe

Fig. 2.



à compression de Natterer, lequel contient l'éthylène liquide. Ce tube de cuivre est engagé hermétiquement, à l'aide de l'anneau de caoutchouc *d'*, dans le tube de verre *u*; son extrémité est fermée par un fond; en *c* seulement, il a deux ou quatre orifices latéraux, gros comme des têtes d'épingle, par lesquels doit s'échapper l'éthylène.

Le récipient de fer x, contenant l'éthylène, repose, le robinet à pas de vis a' tourné en bas, dans un récipient de tôle z, où il est refroidi avec de la glace et du chlorure de sodium. La partie spiraliforme du tube de cuivre w se trouve dans un récipient b', muni d'une double paroi de tôle, qui est entièrement rempli d'éther et d'acide carbonique solide.

L'éthylène que l'on fait couler lentement du récipient est refroidi dans le bain d'acide carbonique avant d'arriver dans le récipient de verre s. Grâce à ce procédé, il se perd peu d'éthylène sous forme gazeuse (1). Lorsque l'éthylène a été préparé avec les précautions convenables et dans des appareils parfaitement propres, l'éthylène liquide est presque aussi incolore et aussi transparent que de l'eau.

Le récipient de verre s est engagé hermétiquement, par l'intermédiaire d'un anneau de caoutchouc, dans un cylindre de verre y un peu plus large, qui contient un peu de chlorure de calcium. Cette disposition, déjà employée par M. Cailletet, permet de voir tout ce qui se passe dans le tube capillaire q.

Lorsque le récipient s est rempli d'une quantité suffisante d'éthylène liquide, on tourne le robinet à pas de vis a' du récipient x, on relie le tube de plomb v à la machine de Bianchi et l'on fait le vide.

L'éthylène bout d'abord par saccades; ensuite il s'évapore très tranquillement. La machine de Bianchi, quand elle était séparée de l'appareil, ne permettait d'abaisser la pression que jusqu'à $0^m,015$ de mercure. Quand, en pompant l'éthylène, on avait poussé le vide aussi loin que possible, le manomètre de la machine pneumatique accusait encore $0^m,025$ de pression de mercure.

L'appareil, avec le manomètre à air, pouvait, pendant

(1) En général, 200 à 300^{gr} d'éthylène et 400^{gr} environ d'acide carbonique solide ont suffi pour une expérience.

l'expérience, être séparé de la pompe de M. Cailletet par un robinet à vis.

Pour mesurer exactement les pressions, on se servait du manomètre même que l'un de nous avait employé dans ses recherches sur l'hydrate d'acide carbonique (1).

Nous avons constaté que l'appareil n'offrait aucun danger; et, à l'exception d'un seul cas, dans lequel on a laissé, par mégarde, le mercure arriver du tube *i* dans le tube capillaire *q*, au voisinage de l'oxygène liquide, à part ce cas dans lequel le mercure s'est congelé, ce qui naturellement a déterminé une explosion (laquelle du reste n'a pas brisé l'appareil), il ne s'est pas produit d'accident. Pour les observations, on ne prenait aucune précaution, et les phénomènes qui se passaient dans le tube capillaire *q* étaient suivis à l'œil nu par un myope.

§ 3. — Les températures.

Selon les indications de M. Cailletet (2), l'éthylène bout, comme nous l'avons déjà mentionné, sous la pression atmosphérique, à la température de —105°C., mesurée avec un thermomètre à sulfure de carbone. La température mesurée avec un thermomètre à hydrogène varie entre — 101° et — 103°C. Il n'a pas été possible d'établir une relation entre ces variations et la hauteur de la colonne barométrique. Il est une autre circonstance qui mérite d'être mentionnée. Lorsqu'on versait l'éthylène dans le récipient de verre *s* et qu'on tournait le robinet à pas de vis du récipient, le thermomètre accusait toujours, au premier moment, une température un peu plus basse que plus tard. Ces irrégularités se rattachent apparemment aux irrégularités de tension de vapeur que Faraday avait observées

(1) Wroblewski, *Comptes rendus*, t. LXXXIV, p. 954 (1882) et *Wied. Ann.*, t. XVII, p. 111; 1882.

(2) Cailletet, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 1214, année 1882

sur l'éthylène et qui l'avaient amené à penser que « dans l'éthylène il y a deux ou plusieurs substances, différentes physiquement et peut-être aussi chimiquement, substances dont la proportion varie selon la température observée lors de la préparation, selon les proportions des ingrédients employés, etc. ([1]). »

L'éthylène qui a servi à ces recherches avait été préparé selon le procédé de Erlenmeyer et Bunte, lavé avec de l'acide sulfurique concentré et de la lessive de soude, puis recueilli sous l'eau dans un gazomètre de 1^mc^; avant de le pomper, on le faisait passer encore une fois dans la lessive de soude et on le desséchait avec de l'acide sulfurique et du chlorure de calcium. On mesurait les températures au moyen de deux thermomètres à hydrogène, dans l'un desquels on avait changé le gaz deux fois. Les indications étaient toujours les mêmes.

Le thermomètre au sulfure de carbone accuse une plus basse température que le thermomètre à hydrogène : cette circonstance est facile à expliquer. Le sulfure de carbone se solidifie déjà à la température de — 116° C. environ. Or il suffit de pomper l'éthylène pendant quelques minutes pour produire cette température. Le sulfure de carbone, à la température d'ébullition de l'éthylène sous la pression atmosphérique, commence donc à se contracter plus fortement que ne le fait prévoir l'échelle du thermomètre divisée d'après la manière dont le sulfure de carbone se comporte à des températures beaucoup plus élevées. Lorsque le sulfure de carbone se solidifie dans le thermomètre, sa colonne se déchire en plusieurs parties.

Pour déterminer la température de solidification et de fusion, nous nous sommes servis du petit tube de verre déjà mentionné. Nous y avions introduit une longue et mince baguette de verre. En remuant cette dernière dans

([1]) FARADAY, *Poggendorff's Annalen*, t. II, p. 202; 1848.

le liquide à essayer, nous avons pu très facilement observer l'épaississement du liquide, progressant au fur et à mesure que la température diminuait. Au moment où il n'a plus été possible de retirer du liquide la baguette de verre, c'est-à-dire au moment où la solidification s'est produite, nous avons lu la température sur le thermomètre à hydrogène. Nous avons recommencé la lecture lorsque nous avons cessé de faire marcher la pompe et que, la température de l'éthylène s'élevant peu à peu, la fusion s'est produite.

Le point de fusion du sulfure de carbone se trouve à environ — 110°C.

Parmi d'autres substances que nous avons essayées, l'alcool à 95 pour 100 était visqueux comme une huile épaisse, à — 129°C.; il s'est solidifié en une masse blanche solide, à environ — 130°,5C. Nous avons réussi, par un choc soudain, à retirer du petit tube la baguette de verre avec un morceau d'alcool solidifié. Au bout de quelques secondes, il s'est fondu en une goutte liquide. L'alcool méthylique s'est solidifié à une température beaucoup plus élevée, qui n'a pas été notée. Le trichlorure de phosphore s'est solidifié à — 113°,8C. environ. Il faudra renouveler ces déterminations sur des produits d'une pureté parfaite.

C'est la première fois, à notre connaissance, que tous ces corps ont été amenés à l'état solide. Ni Faraday, ni M. Natterer, ni M. Raoul Pictet ne parle de leur solidification.

La température la plus basse que nous ayons obtenue était de — 136°C.; le manomètre de la machine pneumatique de Bianchi marquait $0^m,025$ de pression mercurielle. Une fois seulement, la température est descendue jusqu'à — 139°C.

On se demandera jusqu'à quel point on peut s'en rapporter à ces déterminations de température. La réponse dépend évidemment de la température et de la pression auxquelles a lieu la liquéfaction de l'hydrogène. Pour nous en faire une idée, nous avons rempli le tube *i* d'hydrogène.

Nous avons comprimé le gaz à 150^{atm}; nous l'avons refroidi à — 136°C. environ, puis nous avons subitement fait cesser la pression. Nous n'avons observé, au moment de l'expansion, aucune trace de liquéfaction; nous n'avons même pas aperçu le nuage vu par M. Cailletet (1). De cette expérience on peut inférer que la température de liquéfaction de l'hydrogène doit être bien inférieure à — 136°C. (2). La pression sous laquelle l'hydrogène se trouvait dans nos thermomètres était d'environ 49^{cm} de mercure à — 136°C. L'emploi d'un thermomètre à hydrogene, à ces températures, est donc complètement justifié et sûr.

Il serait intéressant de rechercher si le minimum que nous avons atteint n'est pas la plus basse température qui ait jamais été mesurée. Nous avons déjà rappelé que Faraday, dans ses expériences, se servait du thermomètre à alcool, M. Cailletet du thermomètre à sulfure de carbone. D'après M. Natterer (3), le mélange de protoxyde d'azote liquide et de sulfure de carbone, sous la cloche d'une machine pneumatique, accuserait la température de — 140°C. M. Natterer ne dit pas avec quelle espèce de thermomètre il a opéré cette détermination, mais il dit expressément qu'à cette basse température, ni le chlore, ni le sulfure de carbone ne perd quoi que ce soit de sa mobilité. Cette détermination

---

(1) CAILLETET, *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 1270, année 1877.

(2) Cela concorderait avec les valeurs approximatives que M. SARRAU (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 639, 718 et 845, année 1882) a déduites des expériences de M. Amagat sur la compressibilité des gaz, pour les pressions et températures critiques de ces gaz. Il trouve :

	Température critique.	Pression critique.
	o	atm.
Pour O.....	— 105,4	48,7
Pour N.....	— 123,8	42,1
Pour H.....	— 174,2	98,9

D'après un calcul de Van der Waals, *Die Continuität des Gasformigen und flüssigen Zustandes*, p. 102; 1881), la température critique de l'hydrogène ne serait guère éloignée de — 273°C.

(3) NATTERER, *Liebig's Annalen*, t, LIV, p. 254, année 1845.

de température doit être très défectueuse, car le sulfure de carbone se solidifie déjà à — 116°C. D'après ces considérations, notre minimum serait la plus basse température qui ait jamais été mesurée (1).

On ne peut malheureusement établir aucune comparaison avec les températures de — 130° et de — 140°C. qui ont été indiquées par M. Pictet, car cet investigateur n'a pas mesuré les températures, mais il les a déduites des mesures de pressions, à l'aide de nombres que l'on ne peut considérer comme connus avec certitude. Il serait donc très intéressant que M. Pictet comparât maintenant les indications de ses *thermomètres-dynamomètres* avec celles d'un thermomètre à air ou d'un thermomètre à hydrogène.

§ 4. — La liquéfaction de l'oxygène.

L'oxygène était préparé avec du chlorate de potasse chimiquement pur, lavé avec de la lessive de potasse, desséché avec de l'acide sulfurique concentré et conduit d'un gazomètre à mercure dans le tube *i*.

Quand on refroidit le tube capillaire *q* à — 130°C. environ, la pression d'un peu plus de 20^{atm} suffit à liquéfier le gaz complètement.

L'oxygène liquide se rassemble dans la partie inférieure de la branche dirigée en arrière. C'est un liquide incolore, transparent, extrêmement mobile, avec un ménisque apparent, mais beaucoup plus plat que celui de l'acide carbonique. Lorsqu'on diminue la pression, il écume et il s'évapore à la surface; si la pression diminue un peu plus, il bout dans toute la masse. Nous avons attaché une grande importance à la détermination exacte de la courbe de li-

(1) Interrogé de vive voix, par l'un de nous, M. Natterer a eu l'obligeance de lui déclarer que son thermomètre contenait du chlorure de phosphore. Or cette substance se solidifie déjà, comme on le constate par l'expérience, à — 111°,8 C.

quéfaction et nous avons opéré un grand nombre de déterminations aux températures comprises entre — 119° et — 136°C. Nous observions la pression dans l'appareil au moment où les premières traces du liquide se montraient au bout scellé du tube capillaire. En même temps, nous lisions le thermomètre.

Il est facile de déterminer les pressions aux températures les plus basses, qui sont presque stationnaires; mais il n'en était pas de même aux températures plus élevées, qui duraient très peu de temps. C'est que l'abaissement de la température de l'éthylène n'est pas facile à régulariser, et, comme on a fait le thermomètre en soufflant un tube de verre mince, sa température précède toujours celle du tube de compression, aux parois épaisses. Voilà pourquoi les diverses déterminations pour une seule et même température ont souvent différé de 5^{atm} à 8^{atm}.

Nous ne reproduisons donc ici que les nombres relatifs aux températures les plus basses :

Température.	Pression.
°	atm.
—129,6	27,02
—131,6	25,85
—133,4	24,4
—134,8	23,18
—135,8	22,2

Aux températures supérieures, la pression s'élève rapidement, autant que l'on en peut juger d'après l'ensemble des expériences.

§ 5. — La liquéfaction de l'azote et de l'oxyde de carbone.

Après être parvenus à liquéfier complètement l'oxygène, nous avons essayé d'amener, de la même manière, à l'état liquide, l'azote et l'oxyde de carbone.

La liquéfaction de ces deux gaz est bien plus difficile que celle de l'oxygène et se produit dans des circonstances si analogues qu'il est provisoirement impossible de dire lequel de ces deux gaz se liquéfie plus facilement.

Ni l'azote, ni l'oxyde de carbone ne se liquéfie à la température de — 136°C. environ et sous une pression approximative de 150^{atm}. Le tube capillaire reste complètement transparent, et l'on ne remarque aucune trace de liquide. Lorsqu'on fait cesser *brusquement* la pression qui pèse sur l'azote, on voit le liquide bouillonner vivement dans le tube; ce phénomène ne peut se comparer qu'au bouillonnement qui se manifeste dans l'acide carbonique liquide dans un tube de M. Natterer, quand on plonge ce tube dans un verre rempli d'eau chaude. Pour l'oxyde de carbone, l'ébullition n'est pas aussi forte.

Mais, lorsqu'on ne produit pas l'expansion *trop rapidement* et lorsqu'on ne laisse pas la pression descendre au-dessous de 50^{atm}, l'azote, comme l'oxyde de carbone, se liquéfie complètement, le liquide présente un ménisque très net et s'évapore très vite.

Les deux gaz ne peuvent donc être maintenus que quelques secondes, sous forme de liquides à l'état statique. Pour les y conserver plus longtemps, il faudrait avoir une température un peu plus basse que le minimum qu'il nous a été possible d'atteindre.

L'azote et l'oxyde de carbone à l'état liquide sont incolores et transparents.

DU KOLA VRAI ET DU FAUX KOLA OU KOLA MALE, AU POINT DE VUE CHIMIQUE;

PAR MM. ÉDOUARD HECKEL ET SCHLAGDENHAUFFEN.

KOLA VRAI (*Sterculia acuminata*, Pal. de Beauv.) OU GOUROU OU OMBÉNÉ.

La graine de ce précieux végétal, de la famille des *Sterculiacées*, mérite une attention toute particulière, en raison du rôle considérable qu'elle joue dans la vie matérielle et morale des innombrables tribus groupées sur le littoral d'Occident et dans le centre de ce vaste continent dont la connaissance fait l'objet actuel de nos plus légitimes convoitises. Quoique usitées de temps immémorial par ces peuplades, les semences de ce grand végétal (l'arbre rappelle nos grands châtaigniers) ont rarement pénétré jusqu'en Europe. Aussi l'histoire qui, au commencement de ce siècle, en a été grossièrement tracée par Virey (*Journal de Pharmacie*, 1832, p. 702), n'a-t-elle guère été acceptée que comme une légende, tant certains points en paraissaient surnaturels. En réalité, nous le savons aujourd'hui grâce aux grands voyages géographiques récemment entrepris et aux relations commerciales mieux établies dans ces derniers temps avec l'Afrique centrale, le *kola* joue sur ce continent la même rôle que le *maté* en Amérique et le *thé* auprès des populations asiatiques. C'est à la fois un aliment précieux et un excitant. A ce double point de vue, il méritait une attention particulière et un examen chimique sérieux.

Jusqu'ici deux chimistes anglais seulement s'en étaient occupés et d'une manière toute sommaire. Le premier, le Dr Daniell, soupçonnant que cette substance, en raison de

son amertume, devait renfermer un principe analogue à celui qui existe dans le *café* et le *thé*, confirma cette prévision en retirant 2 pour 100 d'un corps cristallisé sous forme de fines aiguilles et jouissant de toutes les propriétés physiques et chimiques de la base extraite du café. Le second, J. Atfield (*Pharmaceutical Journ.*, 1864-1865), pénétra plus profondément dans la constitution de ces graines en y constatant la présence d'une huile essentielle et d'un corps gras pesant ensemble 1,52 pour 100. Il y a trouvé, en outre, 10,67 pour 100 de matières sucrées et gommeuses; 6,33 d'une substance albuminoïde analogue à la *légumine;* 20 pour 100 de cellulose mélangée à des matières colorantes; 42 pour 100 d'amidon, et 3,20 pour 100 de sels fixes.

Tel était l'état des connaissances analytiques sur ce produit, quand son arrivée plus abondante dans nos ports français nous a permis de refaire dans son entier l'histoire trop erronée et trop peu connue de cette plante précieuse et de sa graine. Cette histoire, au point de vue botanique, ethnographique et thérapeutique, a fait l'objet d'un article dans le *Bulletin de la Société de Géographie de Marseille,* avril-juin 1883. Les méthodes analytiques employées dans les recherches dues aux chimistes que nous venons de nommer ne nous ayant point paru présenter toutes les garanties de précision désirables, nous avons pensé qu'il ne serait pas sans intérêt de reprendre cette étude et de déterminer avec plus de rigueur qu'on ne l'avait fait jusqu'à nous les principes constitutifs de cette graine et de l'un de ses succédanés les plus importants, le *kola-bitter* ou *kola mâle,* nom donné par opposition à celui de *kola femelle* dont on gratifie encore la semence du *Sterculia acuminata.*

C'est un résumé de cette dernière partie de notre étude que nous donnons ici.

KOLA VRAI OU KOLA FEMELLE

Kola-Gourou ou *Ombéné.*

Quand on soumet la noix de kola à l'action du chloroforme bouillant, on obtient une liqueur jaunâtre qui dépose par refroidissement des cristaux aiguillés de caféine, ainsi que de la matière grasse dont l'odeur rappelle absolument celle du cacao (beurre) et qui est saponifiable par la potasse caustique. Ce résidu, épuisé par l'eau, laisse le corps gras et dissout l'alcaloïde en même temps qu'un peu de tannin. Ce dernier peut être enlevé de la solution aqueuse à l'aide de l'oxyde de plomb. La liqueur jaune primitive abandonnée au refroidissement, avons-nous dit, laisse déposer la caféine sous forme d'aiguilles soyeuses. Pour avoir un produit d'une blancheur irréprochable, il convient de traiter la solution par un peu de noir animal. En évaporant rapidement cette solution de caféine et en reprenant ensuite le produit par l'eau, l'éther ou le chloroforme, on ne parvient plus à la dissoudre complètement; la dissolution finit néanmoins par s'effectuer quand on emploie une forte proportion de ces véhicules à l'état bouillant, mais il se précipite ensuite à froid un composé cristallisé sous forme de prismes et d'octaèdres microscopiques, qui présentent la plus grande analogie avec ceux de la *théobromine.* De plus, ce corps, relativement insoluble dans le chloroforme, séché puis chauffé dans un tube à essais, se sublime sous forme de poudre cristalline entièrement semblable à celle que donne la théobromine. Nous croyons donc pouvoir conclure de ces deux epériences que la noix de kola renferme, outre la caféine, une certaine quantité de théobromine; les deux alcaloïdes s'y trouvent d'ailleurs à l'état de liberté. Deux opérations faites dans des conditions identiques nous ont fourni les mêmes résultats.

Lorsque, à la suite de cette première opération, on traite

la matière, dans le même appareil à déplacement continu, par de l'alcool bouillant, on lui enlève une nouvelle proportion du tannin, de la glycose, quelques sels fixes et surtout une matière colorante d'un beau rouge brun.

L'eau enlève à ce résidu une nouvelle matière colorante brune, qui avait résisté à l'action de l'alcool, ainsi que de la gomme. Il ne reste plus alors que de la matière amylacée et du ligneux qu'on sépare à l'aide de procédés connus.

La détermination de tous les principes constitutifs, obtenus par la méthode que nous venons d'indiquer nous a conduits aux résultats suivants :

Matière soluble dans le chloroforme...	2,983	Caféine.....	2,348
		Théobromine	0,023
		Tannin	0,027
		Corps gras.....	0,585
Matière soluble dans l'alcool.....	5,826	Tannin.....	1,591
		Rouge de kola.....	1,290
		Glycose.....	2,875
		Sels fixes.....	0,070
Amidon.....			33,754
Gomme.....			3,040
Matières colorantes.....			2,561
Matières protéiques.....			6,761
Cendres.....			3,325
Eau.....			11,919
			70,169
Cellulose (par différence).....			29,83
			100,000

En rapprochant la noix de kola, au point de vue de la teneur en caféine, des cafés les plus estimés analysés par Payen et plus tard par Weyrich (*Pharm. Zeitsch. für Russland*, XII, 362), ou des meilleurs thés dont Stenhouse

et Payen ont fait l'étude, nous trouvons que tout l'avantage revient à cette graine, ainsi qu'il est facile de s'en assurer en jetant les yeux sur le Tableau ci-joint :

Jamaïque.....	1,43 pour 100
Moka jaune.....	0,64
Java gris.....	2,21
Costa-Rica.....	1,18
Ceylan.....	1,53
Surinam.....	1,04
Thé ordinaire.....	0,5 à 1 pour 100
Sumatra.....	1,15 à 1,25
Thé noir.....	2 à 2,10
Thé du Paraguay.....	1,10 à 1,20

Il nous paraît utile de faire remarquer que la totalité de la caféine, soit 2,348, contenue dans la noix de kola, s'y trouve à l'état libre, tandis que pour le café il n'y aurait, d'après Payen (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XI, p. 129), que 0,8 pour 100 de cet alcaloïde à l'état libre; le reste, soit 1,45, se trouverait sous forme de chlorogénate de potassium et de caféine.

Si nous comparons la valeur nutritive de la noix de kola à celle du cacao, du café et du thé, nous trouvons que la graine que nous venons d'étudier est digne de fixer l'attention.

Les analyses de Payen, Peligot et Mitscherlich nous fournissent, en effet, les résultats suivants :

Comparaison des principes constitutifs du cacao, *du* thé, *du* café, *de la* noix de kola.

PRINCIPES CONSTITUTIFS.	CACAO. — Mitscherlich.	CAFÉ. — Payen.	THÉ. — Peligot. Vert.	THÉ. — Peligot. Noir.	KOLA. — Heckel et Schlagdenhauffen.
Matière grasse.....	53	13,	0,28	//	0,585
Matière protéique...	13	13	3	2,80	6,761
Théobromine.....	1,5	//	//	//	0,023
Caféine.....	//	2,25	0,43	0,46	2,348
Huile essentielle....	0,4	0,003	0,79	0,60	non déterm.
Résine.....	//	//	2,22	3,64	//
Sucre.....	0,5	15,5	//	//	2,875
Amidon.....	//		//	//	33,754
Gomme.....	//	//	8,58	7,28	3,040
Cellulose.....	//	34	17,08	26,18	29,831
Matières colorantes..	//	//	17,24	19,20	2,561
» » ..	5 (1)	//	2,22 (2)	1,84 (3)	1,290 (4)
Matières extractives.	//	//	22,80	19,88	//
Tannin.....	//	//	17,80	12,88	1,618
Cendres.....	3,6	6,697	5,56	5,24	3,395
Eau.....	6	12	//	//	11,919
	100,0	100,0	100,00	100,00	100,000

(1) Rouge de cacao.
(2) Chlorophylle.
(3) Id.
(4) Rouge de kola.

En jetant un coup d'œil rapide sur le Tableau ci-dessus, on reconnaît tout d'abord des écarts considérables dans la composition de ces divers produits, au point de vue de leur richesse en matière grasse et en matières protéiques. Si l'on passe ensuite aux hydrates de carbone, *sucre, amidon, gomme, cellulose,* on voit également des différences très notables. Quant aux principes véritablement actifs, à la *caféine* et son homologue, la *théobromine,* c'est la noix de kola qui en renferme le plus. D'où il suit qu'au point de vue des effets physiologiques produits par des poids égaux de matière, c'est la noix de kola qui doit occuper le premier rang parmi les anti-déperditifs excitants aujourd'hui connus.

FAUX KOLA (1) OU KOLA MALE,

Garcinia Kola, Ed. Heckel.

Concurremment avec le *vrai kola* dont nous venons de donner l'analyse, il se consomme au centre de l'Afrique, et particulièrement sur toute la côte du golfe de Guinée (Liberia), où le végétal qui la produit abonde, une graine connue sous le nom de *kola mâle* ou encore *kola-bitter.* Elle est produite par le *Garcinia Kola,* Ed. Heckel, de la famille des *Guttifères.* Sa réputation et son emploi étant, dans certains points du continent africain, de beaucoup supérieurs à ceux du *Sterculia acuminata,* nous avons voulu connaître si, par sa composition chimique, elle pouvait être rapprochée de sa congénère, et être clas-

(1) D'après un grand nombre de voyageurs qui ont parcouru récemment le centre de l'Afrique, il existe encore d'autres faux kola, très appréciés, à défaut du vrai, dans certaines tribus africaines; mais celui que nous étudions ici est certainement le plus usité parmi les succédanés amers et excitants du vrai kola.

sée, comme elle, dans la grande classe des nutritifs excitants. Recherchées comme répondant à un véritable besoin et trouvées avec une rare sagacité par les populations même les plus primitives (comme le sont celles de l'Afrique équatoriale), ces noix ne sauraient être confondues, par leur aspect extérieur, avec les précédentes : il n'y a donc pas d'erreur ni de substitution possible, et si ces populations les emploient aux lieu et place du vrai kola, c'est qu'elles y trouvent un amer excitant équivalent à celui du kola.

Extraction au chloroforme. — Ces graines fraîches, débarrassées de la quantité considérable d'eau qu'elles renferment (25 à 50 pour 100), traitées par le chloroforme dans un appareil à déplacement continu à chaud, fournissent un liquide jaune, qui, évaporé à siccité, se réduit à un extrait brunâtre correspondant à 3,833 pour 100 de matière employée.

Cet extrait, bouilli dans l'eau comme celui de la noix de kola, ne cède rien à ce véhicule.

La solution aqueuse évaporée n'abandonne qu'un résidu imperceptible; additionnée d'un peu de chlore après concentration convenable, elle ne donne point de coloration rouge. Le brome en vapeurs ou l'eau bromée ajoutée au produit d'évaporation de la solution aqueuse ne produit pas plus d'effet, soit isolément, soit en présence de l'ammoniaque. Comme l'opération a été exécutée avec 80^{gr} de matière première, nous pouvons affirmer, après ce résultat négatif, que la noix ne renferme pas de caféine.

Extraction à l'éther. — Lorsqu'on emploie l'éther sulfurique aux lieu et place du chloroforme, on obtient une solution un peu plus colorée. En laissant fonctionner l'appareil pendant douze heures, comme pour la première opération, nous avons retiré 4^{gr},525 d'extrait (il s'agit ici

d'une extraction faite avec des noix non épuisées par le chloroforme). Le résidu éthéré ne contient pas de caféine. L'extrait éthéré renferme deux composés parfaitement distincts, qu'il est facile d'isoler à l'aide de la benzine. Ce véhicule, en effet, dissout très bien la résine brune, tandis qu'il laisse presque insoluble une autre résine blanche à raies colorées en jaune. A l'aide de quelques tâtonnements, on finit par obtenir une séparation complète. La résine brune est parfaitement fusible à la température du bain-marie; elle est hygrométrique et se ramollit au contact de l'air, tandis que la résine blanche est dure et ne fond que difficilement.

La résine blanche se dissout parfaitement dans l'alcool, l'acétone et l'acide acétique; elle résiste à l'action du sulfure de carbone, du pétrole et de la benzine. Sa solution alcoolique se colore, au contact des sels ferriques, en violet foncé.

Extraction à l'alcool. — Après avoir épuisé 80^{gr} à 100^{gr} de matière par de l'éther ou du chloroforme, nous soumettons la poudre, préalablement desséchée à l'étuve, à l'action de l'alcool dans le même appareil. Au bout de vingt-quatre heures, l'opération étant terminée, nous avons un liquide d'un beau jaune qui, soumis à l'évaporation au bain-marie, fournit un extrait jaune-paille. En ajoutant de l'eau à cet extrait, il se dépose une matière résineuse jaune et il se dissout une grande quantité de glucose et de tannin. Le poids de l'extrait alcoolique est de 14,518 pour 100, dont 5^{gr},135 sont formés par une résine analogue à celle que nous avons obtenue par le chloroforme et l'éther. La solution aqueuse, débarrassée d'une grande quantité de matière colorante par le charbon animal, dévie fortement la lumière polarisée à droite, et précipite par la *gélatine*, le *tartre stibié*, l'*acétate plombique* et *triplombique*. Elle se colore en brun en présence de la potasse et de l'ammoniaque, précipite en brun verdâtre les sels

ferriques et renferme, par conséquent, du glucose et du tannin.

Le dosage à l'aide de la liqueur de Barreswil donne $3^{gr},750$ de glucose.

Il restait, par conséquent, $5^{gr},430$ de tannin mélangé à la matière amère, dont le goût persistant se révèle quand on essaye de broyer la noix entre les dents.

La résine blanc jaunâtre, extraite au moyen de l'alcool, comme nous l'avons dit, présente les mêmes caractères que celles obtenues par l'éther et le chloroforme. Comme les précédentes, elle se colore en violet au contact du perchlorure de fer.

L'extrait alcoolique ne fournit pas de caféine : la solution légèrement acidifiée ne précipite ni par les iodures doubles de mercure et de potassium, ni par le phosphomolybdate de sodium, et ne se colore pas en présence du chlore et de l'ammoniaque.

L'action excitante de ces graines est due aux deux résines qu'elle renferme : nous en avons acquis la certitude par l'expérience; mais cette excitation est moindre que celle que détermine le vrai kola.

NOTE SUR UN RÉGULATEUR DE VIDE POUR DISTILLATIONS FRACTIONNÉES;

PAR M. L'ABBÉ L. GODEFROY.

Une des difficultés les plus sérieuses que l'on éprouve en fractionnant les liquides dans l'air raréfié provient des *variations de pression* dues à l'irrégularité de fonctionnement de la trompe à eau, et surtout aux rentrées d'air des appareils employés.

Il est dès lors à peu près impossible de rendre comparables entre elles les opérations faites à des époques différentes.

Les travaux que j'ai entrepris, en vue d'une thèse de doctorat, m'ayant amené à faire de nombreux et pénibles fractionnements dans le vide, j'ai cherché à surmonter les difficultés énoncées plus haut : dans ce but, j'ai imaginé un manomètre autorégulateur que j'ai fait construire par la maison Alvergniat.

Cet appareil fonctionne bien et il peut rendre de grands services aux chimistes : je l'ai appelé *régulateur de vide*, à cause du but auquel il est destiné.

DESCRIPTION DU RÉGULATEUR.

Le régulateur de vide, dont les dimensions et les dispositions de détail peuvent varier suivant le but qu'on se propose, se compose essentiellement de deux gros tubes verticaux A et B, reliés entre eux à la partie inférieure par un tube fin.

La partie supérieure de la branche A est munie d'un robinet R, rodé avec soin et surmonté d'un entonnoir.

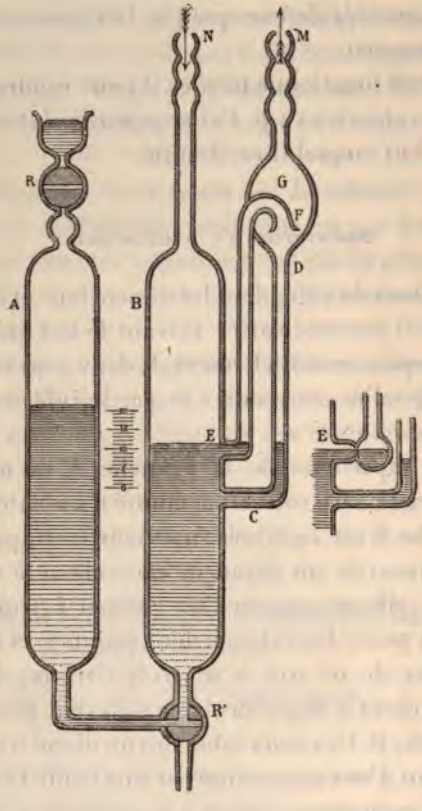
La branche B est terminée supérieurement par un tube capable de recevoir un tuyau de caoutchouc à vide ; inférieurement, elle est munie d'un robinet à trois voies R′; enfin, sur la partie latérale, en deux points E et C, distants verticalement de $0^{m},010$ à $0^{m},012$, naissent deux tubes qui se recourbent à angle droit et s'élèvent parallèlement à cette branche B. Ces deux tubes ont un diamètre de $0^{m},002$ environ : l'un d'eux est terminé par une boule G surmontée d'un tube à caoutchouc; l'autre se recourbe à l'intérieur de la boule en forme de crosse.

La branche A est, à l'état de repos, entièrement remplie de mercure sec, l'autre en contient une quantité variable; suivant la pression que l'on désire obtenir.

FONCTIONNEMENT DU RÉGULATEUR.

Pour se servir du régulateur, il suffit de l'intercaler entre la trompe et les appareils de distillation : dans ce but, on

Fig. 1.



établit la communication de la trompe avec le tube M et on relie le tube N avec les appareils.

Le vide se fait dans tout le système; lorsqu'il est suffisant, le mercure descend en A et monte en B; le niveau

atteint d'abord l'ouverture C, puis l'ouverture E : à partir de ce moment, il reste stationnaire.

En effet, l'air qui arrive de N, non seulement empêche le mercure de monter au-dessus de E, mais encore tend à en déprimer la surface; l'ouverture E se dégage par intervalles, et l'excès d'air, aspiré par la trompe, s'échappe par la branche EF, entraînant devant lui une petite quantité de mercure qui redescend par le tube CD : il s'établit donc dans ces deux tubes une circulation de mercure dont la rapidité dépend du nombre et de l'importance des fuites.

On obtient ainsi une pression constante qui est mesurée par la différence de niveau en A et en B. Parfois, avec le modèle que j'ai fait construire, la branche EF s'engorge pendant quelques secondes : il en résulte pendant ce court intervalle de temps une petite augmentation de pression; mais elle ne nuit en rien à la régularité d'ébullition du liquide : d'ailleurs, j'ai imaginé une petite modification dans la forme de l'ouverture E, qui supprime complètement ce très léger inconvénient (voir *fig.* 1).

RÉGLAGE DE L'APPAREIL.

Le régulateur peut fonctionner à des pressions variables : pour le régler, on commence par en vider presque entièrement la branche B, puis on l'adapte aux appareils et l'on fait fonctionner la trompe; dès que le niveau est stationnaire en B, on n'a plus qu'à introduire en A, à l'aide du robinet R, la quantité de mercure suffisante pour obtenir la pression que l'on désire.

AVANTAGES DU RÉGULATEUR DE VIDE.

1° Constance et régularité de la pression pendant toute la durée de la distillation.

2° Comparaison rendue possible entre les distillations faites à différentes époques et par différentes personnes.

3° Substitution d'une simple lecture sur un petit appareil portatif aux lectures comparatives du baromètre et du manomètre de la trompe, souvent placés hors de portée.

4° Contrôle constant des fuites qui pourraient subvenir dans les appareils employés.

APPENDICE SUR UNE DISPOSITION PARTICULIÈRE DES APPAREILS A DISTILLER DANS LE VIDE.

Je signale, en quelques mots, une disposition que j'ai adoptée et qui me permet de fractionner des liquides dans le vide, avec autant de facilité et de rapidité que dans l'air.

Deux flacons A et B (*fig.* 2), à large ouverture, sont fermés par des bouchons en caoutchouc que traversent trois tubes.

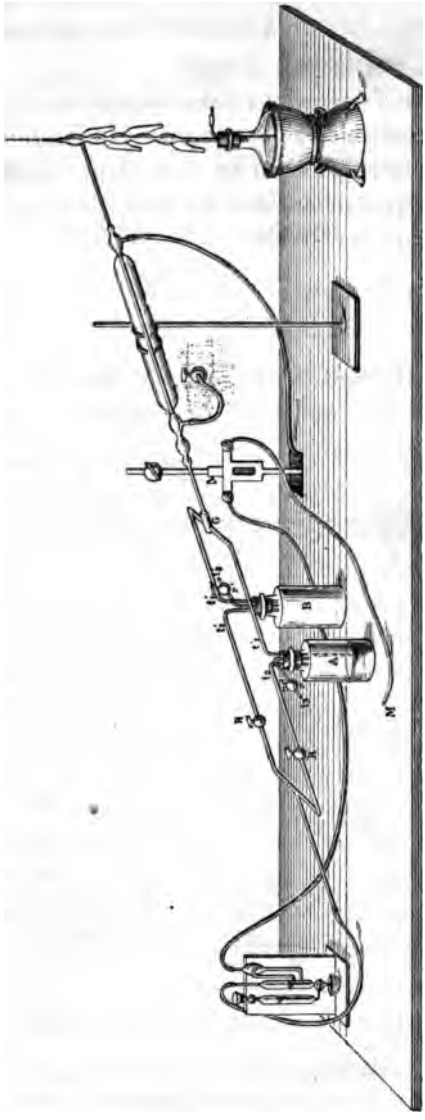
Les deux tubes t_1, t'_1 communiquent avec le réfrigérant par l'intermédiaire d'un appareil à trois branches muni d'un robinet G à trois voies.

Les deux tubes t_2, t'_2 sont mis en communication avec le régulateur de vide par l'intermédiaire des robinets R, R'.

Enfin, les deux tubes t_3, t'_3 portent deux robinets r, r' qui communiquent directement avec l'atmosphère.

R et R' étant ouverts, r, r' étant fermés, le vide se fait dans tout l'appareil. Le robinet G étant disposé de telle sorte que le réfrigérant communique exclusivement avec le flacon A, le liquide s'écoule dans ce flacon et s'y accumule; au moment voulu, on tourne le robinet G dans la position diamétralement opposée : le liquide distillé tombe en B. A ce moment on ferme R, on ouvre r; l'air rentre dans le flacon B qu'on retire et qu'on vide; puis on le remet en

Fig. 2.



place, on adapte en *r* le tube d'une seconde trompe, pour y faire le vide, ce qui demande quelques secondes; on ferme *r* et l'on rétablit à l'aide de R la communication du flacon avec le reste de l'appareil.

Cette série d'opérations, très simples et très rapides, est aisément renouvelée à chaque nouveau fractionnement.

On évite ainsi les rentrées d'air dans l'appareil, et par conséquent les surchauffes et les pertes de temps qui en son la conséquence inévitable.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA DÉCHARGE ÉLECTRIQUE DE LA PILE AU CHLORURE D'ARGENT (¹);

PAR MM. WARREN DE LA RUE ET HUGO W. MÜLLER.

Traduction par M. CHARLES BAYE.

QUATRIÈME PARTIE.

POTENTIEL DU TUBE.

Pression de moindre résistance dépendant de la forme et des dimensions du récipient.

Nous avons déjà dit que le potentiel nécessaire pour produire une décharge dans des tubes où l'on a fait un vide partiel diminue avec la pression jusqu'à ce qu'on ait atteint une certaine pression de résistance minima, mais que, quand la raréfaction a dépassé ce point, il faut accroître le potentiel pour produire une décharge (²). Les expériences sur lesquelles a été fondé ce résultat ont été faites avec un tube de $0^{m},838$ de longueur et de $0^{m},051$ de diamètre; nous avons trouvé que, dans un vide partiel à l'hydrogène, la pression de résistance minima était de $0^{mm},642$, 845 M. Le professeur Stokes a suggéré qu'il était désirable de faire des expériences avec un tube large ou, mieux encore, avec un globe, ce qui permettrait à la décharge de jaillir latéralement, diminuerait ainsi la résistance et, très probablement, changerait la pression de

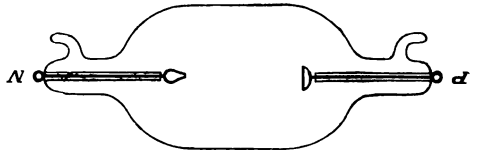
(¹) Partie III, *Philosophical Transactions for* 1880, t. CLXXI, Partie I, p. 65.

(²) *Voir*, pour la première Partie, *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. XIII; pour la deuxième Partie, t. XV, p. 287, et pour la troisième Partie, t. XX, p. 145.

résistance minima. Il considère que c'est là une question importante relativement à la hauteur de l'aurore polaire; car, dans l'atmosphère, il y a beaucoup d'espace pour l'expansion latérale, et l'on conçoit que la moindre résistance correspond à une pression bien différente de celle qui donne la moindre résistance dans un tube.

Nous avons fait des expériences dans un résidu d'air, contenu dans un récipient ressemblant un peu à un sphéroïde allongé, de $0^m,178$ de long et de $0^m,127$ de diamètre; la distance entre le pôle positif (en forme de coupe) et le pôle négatif (en forme de cœur) était de $0^m,92$ (voir la *fig.* 1).

Fig. 1.



La pile employée était composée de 11 000 éléments; cette pile, fermée en court circuit, donnait une déviation de 49°, la résistance interne étant de 360 800 ohms.

Le 17 juin 1881, nous avons obtenu les résultats suivants :

PRESSION.			DÉVIATION.	RÉSISTANCE		POTENTIEL V du tube.
				totale en ohms.	du tube en ohms.	
mm	M	racine cub. de M.	o			élém.
35,00	46053	35,84	33,0	639700	278900	4796
33,50	44079	35,32	40,0	495000	134200	2982
31,00	40789	34,43	43,0	445300	84500	2089
27,50	36184	33,08	40,0	495000	134200	2982
26,00	34211	32,46	43,0	445000	84500	2089
24,00	31579	31,61	43,0	.	.	//
21,50	28290	30,47	43,0	.	.	//
19,50	25658	29,50	43,0	.	.	//
16,00	21053	27,61	44,0	430700	69900	1784
13,50	17763	26,09	45,0	415000	54200	1435
10,50	13816	24,00	46,0	400300	39500	1085
8,50	11184	22,36	46,5	393500	32700	913
6,50	8553	20,45	46,5	.	.	//
4,50	5921	18,09	48,0	374000	13200	388
3,50	4605	16,64	48,5	367400	6600	194
2,50	3290	14,87	47,0	386700	25900	737
2,00	2632	13,81	47,0	.	.	//
1,50	1974	12,54	47,0	.	.	//
1,00	1316	10,96	46,0	400300	39500	1085
0,47	618	8,52	44,0	430700	69900	1784
0,31	408	7,42	44,0	.	.	//
0,16	211	5,95	44,0	.	.	//
0,06	79	4,29	44,0	.	.	//
0,03	39	3,39	44,0	.	.	//
0,02	26	2,96	38,0	536100	170800	3534

Le 22 juin, les résultats suivants :

Une pile de 11000 éléments, en court circuit, a donné une déviation de 65 degrés et une résistance interne de 193600 ohms.

PRESSION.			DÉVIATION.	RÉSISTANCE		POTENTIEL V du tube.
				totale en ohms.	du tube en ohms.	
mm	M	racine cub. de M.	o			élém.
21,00	27634	30,23	60	239500	45900	2108
18,00	23684	28,72	.	.	.	.
15,00	19737	27,03	61	230200	36600	1749
9,00	11842	22,79	.	.	.	.
7,00	9211	20,96	.	.	.	.
5,00	6579	18,74	62	320900	27300	1360
3,00	3947	15,80	63	211600	18000	936
2,00	2632	13,80	.	.	.	.
1,10	1447	11,31	62	220900	27300	1360
0,67	882	9,59	.	.	.	.
0,17	224	6,07	59	249500	55900	2464
0,10	132	5,09	.	.	.	.
0,04	53	3,75	57	263600	70000	2920
0,16	21	2,76	51	336200	142600	4666

On voit que, dans ces deux séries d'expériences, la pression de résistance minima pour un vide d'air partiel, dans le récipient de forme sphéroïdale et des dimensions indiquées, est environ $3^{mm} = 3947$ M; elle correspond à la pression de l'air à une altitude de $27^{milles},42$ ($44^{km},127$); c'est donc à cette hauteur que l'aurore polaire aurait son maximum d'éclat; elle serait alors visible à une distance de 499 milles ($802^{km},941$).

Ce résultat diffère beaucoup d'un autre cité précédemment et déduit d'expériences faites avec un tube dans lequel on avait fait le vide d'hydrogène, expériences d'après lesquelles la pression de maximum d'éclat était, pour l'air, de $0^{mm},379 = 499$ M (1), la hauteur correspondante étant de $37^{milles},67$ ($62^{km},622$), et la distance de visibilité étant de 585^{milles} ($941^{km},440$).

Comme nous n'avions pas fait d'expériences directes

(1) *Proceedings of the Royal Society*, n° 203; 1880.

pour un vide avec résidu d'air, dans des tubes plus étroits,

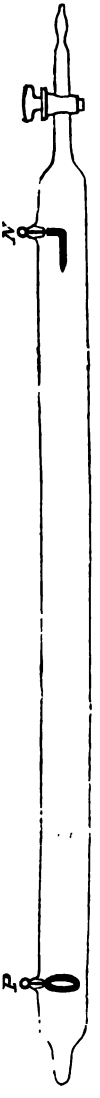


Fig. 2.

nous avons opéré les recherches suivantes avec un tube

(n° 342) dont le diamètre était de $0^m,041$, la distance entre le pôle positif (un anneau) et le pôle négatif (une pointe) étant de $0^m,57$ (voir la *fig.* 2, à la même échelle que la *fig.* 1).

Pile de 11000 éléments; déviation en court circuit, 70°; résistance intérieure totale, 151000 ohms. A une pression de 19^{mm}, il y avait une lueur à chaque bout, mais le courant ne fut pas suffisant pour dévier le galvanomètre, avant que la pression eût été abaissée à 14^{mm}.

PRESSION.			DÉVIATION.	RÉSISTANCE		POTENTIEL V du tube.
				totale en ohms.	du tube en ohms.	
mm	M	racine cub. de M.	o			élém.
14,00	18421	26,41	46	400300	249200	6848
12,00	15789	25,09	55	291200	140100	5291
11,00	14474	24,37	55	.	.	.
10,00	13158	23,59	55	.	.	.
9,00	11842	22,79	56	280400	129300	5072
8,00	10526	21,58	57	263600	112500	4693
7,00	9211	20,96	60	239500	88400	4061
5,00	6579	18,74	61	230200	79100	3780
3,00	3947	15,80	62	220900	69800	3477
2,00	2632	13,81	62	.	.	.
0,69	908	9,68	63	211600	60500	3146
0,23	303	6,72	62	220900	69800	3477
0,15	197	5,82	60	239500	88400	4061
0,05	66	4,04	57	263600	112500	4693
0,03	39	3,39	54	302100	151000	5499

La pression de moindre résistance est donc de

$$0^{mm},69 = 908\,M$$

dans le tube en question, et elle ne diffère pas matériellement de $0^{mm},642$, pression de moindre résistance dans l'hydrogène.

Une pression de $0^{mm},69$ correspond à une hauteur atmo-

sphérique de $34^{milles}, 71$ ($55^{km}, 859$), et une aurore polaire à cette hauteur serait visible à une distance de $561^{milles}, 4$ ($903^{km}, 461$).

Fig. 3.

Une autre expérience, faite avec un tube de $0^{m}, 019$ de diamètre, et dans lequel la distance entre les pôles, tous deux de forme paraboloïdale, était de $0^{m}, 584$, a donné les

résultats suivants (voir la *fig.* 3, à la même échelle que la *fig.* 1).

PRESSION.			DÉVIATION.	RÉSISTANCE		POTENTIEL V du tube.
				totale en ohms.	du tube en ohms.	
mm	M	racine cub. de M.	o			élém.
14,00	18421	26,41	45	415000	203400	5392
13,00	17105	25,75	46	400300	188700	5186
12,00	15789	25,09	47	386700	175100	4979
11,00	14479	24,37	.	.	.	.
10,00	13158	23,59	48	374000	162400	4776
9,00	11842	22,79	50	348500	136900	4321
8,00	10526	21,58	53	313000	101400	3563
6,00	7895	19,91	56	280400	68800	2699
5,00	6579	18,74	.	.	.	.
3,00	3947	15,80	59	249600	38000	1674
2,00	2632	13,81	60	239500	27900	1281
1,00	1316	10,95	61	230200	18600	888
0,50	658	8,69	58	253300	41700	1811
0,08	105	4,72	47	386700	175100	4979
0,04	53	3,76	34	897300	685700	8407

La pression de résistance minima, dans ce cas particulier, est de $1^{mm} = 1316M$; c'est la pression de l'atmosphère à une hauteur de $32^{milles},87$ ($52^{km},898$), d'où une lueur d'aurore serait visible à la distance de $546^{milles},6$ (1040^{km}).

Les expériences précédentes nous montrent que non seulement les dimensions du tube, mais peut-être aussi la forme des électrodes, ont une influence marquée sur la pression de moindre résistance; par suite, il est très probable que, dans l'atmosphère où l'expansion latérale est pratiquement illimitée, les conditions de résistance minima diffèrent de celles qui existent même dans de grands tubes.

Ces mêmes expériences, en révélant que la pression de résistance minima n'est absolue pour aucun gaz particulier, mais varie avec les dimensions et la forme du récipient qui le contient, semblent indiquer la conclusion que le

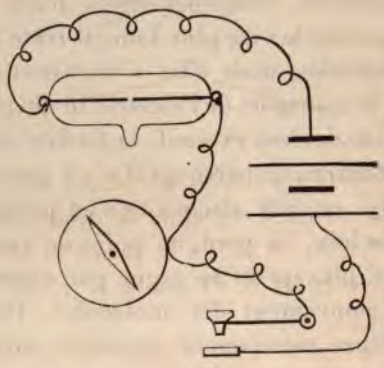
véhicule de l'électricité doit être de la matière pondérable, et non l'éther, comme on l'a avancé. Le professeur Stokes estime qu'il est très probable que « la présence de matière pondérable est nécessaire pour que l'électricité se transporte d'un lieu à un autre. A des vides modérés, il y a beaucoup de molécules, mais elles sont si rapprochées qu'elles entravent réciproquement leurs mouvements. Lorsqu'on pousse le vide plus loin, il reste toujours beaucoup de molécules, mais elles s'entravent moins, et par conséquent le transport de l'électricité devient plus facile. Quand le vide devient excessif, la facilité de transport diminue au contraire, parce qu'il n'y a pas assez de molécules; et l'on conçoit aisément qu'en poussant le vide de plus en plus loin, on perd, au point de vue de la facilité de transport, plus qu'on ne gagne par augmentation de la liberté de mouvement des molécules. Dans un grand espace, le libre mouvement rencontre moins d'obstacles que dans un tube restreint; dans cet espace, par conséquent, les effets de la diminution du nombre des molécules se manifesteront plus tôt, c'est-à-dire que la pression de résistance minima y sera plus grande que dans un tube. » Nous citerons plus loin, pour confirmer cette opinion, d'autres expériences sur la différence de potentiel dans différentes parties d'un tube.

Décharge dans des tubes minuscules.

Des expériences sur la décharge dans des tubes minuscules ont donné des résultats très inattendus. Nous avons fait des expériences, par exemple, avec un tube représenté en grandeur naturelle dans la *fig.* 4, qui donne aussi la disposition de l'appareil. Les électrodes, dans ce tube, étaient presque en contact; pour prouver qu'en réalité elles ne se touchaient pas, nous les avons reliées, par l'intermédiaire d'un galvanomètre sensible, avec les pôles op-

posés d'une pile de 10 éléments; nous avons ensuite augmenté graduellement la force de la pile jusqu'à 2400 éléments; alors une décharge eut lieu. Après cette décharge, le courant produit par un seul élément passa; mais, au bout d'un court laps de temps (cinq minutes), il fallut

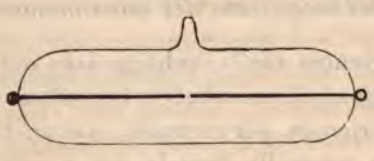
Fig. 4.



4800 éléments pour reproduire cette décharge. La grande chaleur développée par cette décharge porta les électrodes au rouge et fit alors casser le tube; nous n'avons donc pas pu recommencer ces expériences.

Mais nous fîmes de nouveaux essais après une première décharge, dans un autre tube, dont la forme et les dimen-

Fig. 5.

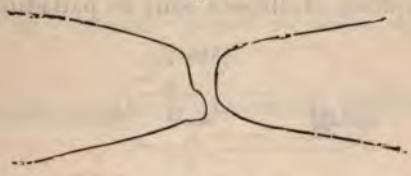


sions sont reproduites par la *fig.* 5. Les électrodes étaient distantes de $0^{mm},0264$; les pointes avaient, après une décharge, la forme représentée et amplifiée (*fig.* 6).

Après la décharge de 2240 éléments, il fallut porter le

nombre des éléments à 11240 pour produire une nouvelle décharge; à la fin, ce nombre même était insuffisant, excepté quand nous faisions passer le courant alternativement dans un sens et dans un autre. A la fin, ce moyen même ne pro-

Fig. 6.



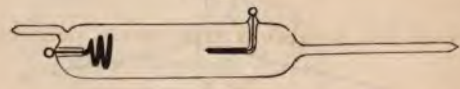
duisait plus d'effet, mais nous réussîmes avec une bobine d'induction; la décharge toutefois se produisait avec plus de facilité en dehors du tube à la pression atmosphérique ou entre les extrémités du fil conducteur, qui étaient distantes de $0^{m},0143$.

Nous avons scellé le tube et nous l'avons laissé de côté; au bout de quelques jours, 5100 éléments ne produisaient pas de décharge, mais 8700 donnaient lieu à une décharge intermittente; pour produire une décharge continue, il en fallait 10160. Plus tard 1200 éléments suffirent; 20 ne suffirent pas, même immédiatement après la décharge des 1200; 800 éléments, 700, puis 600 suffirent; mais, après une pause, ce dernier nombre fut insuffisant pour produire une décharge. Ce tube partagea le sort du premier et finit par craquer. Il est très possible que la forte décharge ait volatilisé une portion des électrodes qui étaient de platine et que ce platine, condensé après sa volatilisation, ou les électrodes elles-mêmes, aient absorbé le gaz résiduel, de manière à empêcher toute décharge, et qu'enfin il se soit dégagé une quantité de gaz occlus, suffisante pour rendre la décharge de nouveau possible.

Occlusion de gaz par les électrodes.

Le tube 48 nous a bien montré le pouvoir qu'ont les électrodes d'occlure du gaz, puis de l'abandonner sous l'influence d'une décharge électrique. Ce tube est représenté *fig.* 7. Les deux électrodes sont de palladium : l'une est

Fig. 7.



en forme d'hélice, l'autre est droite. Ce tube a $0^m,178$ de longueur et $0^m,038$ de diamètre; il contient un reste d'hydrogène. Quand il était neuf, les électrodes étaient brillantes ; mais, à force d'occlure du gaz et de le rendre, elles sont devenues mates ou glacées, et poreuses jusqu'à une certaine profondeur. Ordinairement nous prenons la spirale pour pôle négatif ; lorsque la décharge d'une batterie de 1200 éléments a passé pendant quelques secondes, le tube, auparavant exempt de dépôt comme dans la *fig.* 7, se recouvre, plus spécialement près du pôle négatif, d'un dépôt métallique faisant miroir, comme on le voit (*fig.* 8).

Fig. 8.

Lorsque le tube est resté au repos pendant quelques jours (sept, dans un cas), ce miroir métallique disparaît entièrement, étant absorbé par les électrodes ; ce fait montre non seulement que les électrodes abandonnent du gaz occlus et le reprennent pour l'occlure de nouveau, mais qu'il se forme, dans ce cas particulier, un composé volatil d'hydrogène et de palladium. Bien plus, le vide paraît changer considérablement pendant la décharge, car une stratification qui se produit dans le premier cas cesse au bout de

peu de temps, mais le tube reprend son état primitif par un repos de quelques jours, et la stratification reparaît.

Les phénomènes ci-dessous décrits ont été produits maintes fois et montrés à des amis qui ont visité notre laboratoire depuis le 13 mars 1875.

Longueur de l'étincelle dans l'air sec et dans l'air humide.

Nous avons fait nombre d'expériences pour reconnaître

Fig. 9.

l'effet que la saturation par des vapeurs aqueuses peut

exercer sur la longueur de la distance explosive de l'étincelle; nous avons employé pour cet usage le déchargeur à micromètre et la cloche représentés *fig.* 9.

Les électrodes employées étaient deux pointes paraboloïdales. Avec 10 860 éléments, dans de l'air desséché avec de l'anhydride phosphorique, la distance d'explosion, à une pression de $0^m,771$, était de $0^m,0145$.

Nous avons alors enlevé la cloche et, après l'avoir laissée quelque temps au-dessus d'un plat rempli d'eau, nous l'avons replacée sur la platine de la machine pneumatique; sur cette platine, il y avait un gobelet de verre *p*, contenant de l'eau, pour maintenir la saturation; dans ces circonstances, la distance d'explosion était :

	m
D'abord.....	0,015
Au bout de 30^m.....	0,015
» 4^h.....	0,014
» 5^h.....	0,014

Dans une autre série d'expériences, nous avons trouvé que, avec 8700 éléments, la distance de jaillissement de l'étincelle dans l'air sec était de :

	m
	0,011
	0,011
	0,011
Moyenne.....	0,011
Dans de l'air saturé d'humidité.....	0,011
» »	0,011
Moyenne.....	0,011

De ces expériences nous arrivons à conclure que la distance de jaillissement est la même dans l'air sec que dans l'air saturé d'humidité.

Deux courants séparés dans le même tube.

Nous avons exécuté plusieurs expériences au moyen d'un tube que nous avions fait construire spécialement pour déterminer l'effet mutuel de deux décharges y passant d'abord dans le même sens, puis en sens contraire.

Le tube 347 a $0^m,044$ de diamètre et $0^m,787$ de longueur, la distance entre les électrodes est de $0^m,698$; deux tubes minces de $0^m,228$ de long et $0^m,127$ de diamètre sont fixés intérieurement à chaque bout du tube précédent, et la distance entre les bouts ouverts des tubes étroits est de $0^m,33$ (*voir* la *fig.* 10).

Deux électrodes paraboloïdales sont scellées dans le tube extérieur; deux électrodes absolument semblables sont scellées dans les tubes étroits et les tiennent à leurs places.

Nous fîmes passer la décharge d'une pile de 3600 éléments à travers le tube étroit; il se produisit une stratification dense (*Pl. I, fig.* 1), qui se prolongeait dans l'intervalle entre les bouts ouverts des tubes étroits, mais sous une forme différente; elle était plus large en dehors, comme on le voit sur la figure, qui est un fac-similé d'une photographie obtenue sur une plaque sèche en une seconde.

Quand la même décharge passait à travers le large tube extérieur, il se produisait de part en part une stratification continue, comme on le voit sur la *Pl. I, fig.* 2.

Nous fîmes passer dans des directions inverses les décharges de deux piles séparées, chacune de 3600 éléments; l'une de ces décharges traversait le tube extérieur dans lequel était insérée une résistance externe de 250000 ohms; la décharge dans les tubes étroits était la plus forte, et il se produisait une apparence semblable à celle que représente la *Pl. I, fig.* 3.

On observera que l'effet de cette plus forte décharge est

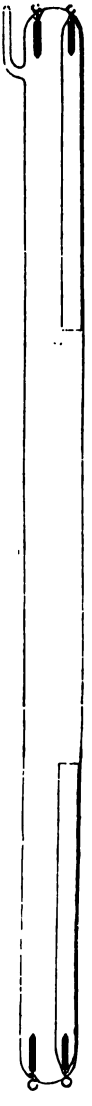


Fig. 10.

de renverser complètement la convexité des strates dans

la portion moyenne de la décharge extérieure à l'intérieur du tube large, tandis que la convexité aux deux extrémités de la décharge extérieure conserve sa direction naturelle. Il semblerait donc que la décharge *naturelle* dans l'espace intermédiaire du tube extérieur soit, pour ainsi dire, remplacée par une décharge non lumineuse. Quand nous laissions agir les batteries pendant environ vingt secondes ou à peu près, ces strates intermédiaires diminuaient graduellement ; à la fin, elles disparaissaient complètement, comme on le voit à l'inspection de la *Pl. I*, *fig.* 4, où elles sont remplacées par un espace non lumineux ; mais il est bien évident, d'après la forme des strates là où elles étaient visibles, que deux décharges continuaient à avoir lieu, dans la direction propre à chacune, entre chaque paire d'électrodes, et que, du côté positif du petit tube, la dernière strate de ce petit tube se recourbait par en haut dans l'espace large.

A partir du précédent laps de temps, il se produisait un autre changement remarquable : la décharge dans le grand tube devenait la plus importante, ses strates dans l'intervalle entre les bouts ouverts des petits tubes et au-dessus réapparaissaient une par une, du côté positif, avec un mouvement en avant, les convexités étant tournées vers le côté négatif, ce qui est la direction naturelle. Les strates dans les petits tubes ne continuaient pas au delà des extrémités desdits tubes ; entre l'un et l'autre, il y avait un espace sombre. La *Pl. I, fig.* 5, représente ces phénomènes.

Quand nous maintenions la décharge plus longtemps encore, les strates dans le petit tube disparaissaient entièrement, comme le montre la *Pl. I, fig.* 6.

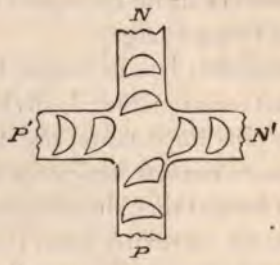
Enfin, en prolongeant la décharge, nous faisions disparaître les deux séries de strates, comme si l'une des décharges neutralisait l'autre ; mais, pour faire reparaître les deux séries, il nous suffisait d'interrompre et de rétablir le contact avec les batteries.

Il est très probable que, lorsque deux décharges traversent simultanément le même tube, dans des directions opposées, la colonne de gaz se divise longitudinalement en deux couches, dont l'une transporte la décharge d'une pile, tandis que l'autre transporte celle de l'autre pile.

Deux courants séparés se croisant à angles droits.

Pour reconnaître l'effet de deux décharges provenant de deux batteries distinctes et se croisant à angles droits, nous avons préparé un tube (n° 344) formé de deux tubes se croisant à angle droit, chacun de ces tubes mesurant $0^{m},838$ de longueur et $0^{m},0286$ de diamètre. La *fig.* 11 représente la portion centrale de l'assemblage.

Fig. 11.



Nous avons commencé par envoyer la décharge d'une pile de 3600 éléments à travers un des tubes contenant de l'air à une pression de $0^{mm},428 = 563$ M. Le courant était de $0^{amp},01507$; il a produit la stratification représentée (*Pl. I*, *fig.* 10); cette stratification offre le caractère ordinaire, si ce n'est qu'au croisement des deux tubes il se produit une strate plus large. Pendant que la décharge traversait l'un des tubes seulement, une faible illumination, non stratifiée, se produisait dans les deux branches de l'autre.

Nous avons ensuite relié les deux tubes avec deux

piles séparées A et B, chacune de 3600 éléments; A a été relié aux pôles P et N du tube vertical, B aux pôles P′ et N′ du tube horizontal. L'effet produit par la décharge est représenté (*Pl. II, fig.* 15). On verra, d'après la configuration des strates à la croix, que, dans le cas où les courants étaient égaux à $0^{amp},00833$, la décharge de A allait de P vers N, ne dépassait pas le croisement des tubes, puisqu'elle tournait à gauche vers N′, pôle négatif de l'autre pile B, tandis que d'autre part la décharge de B allait de P′ vers N de la pile A.

Il en est autrement quand on introduit une résistance extérieure dans l'une des décharges; c'est ce que montre, par exemple, la *Pl. II, fig.* 16. Par l'insertion d'une résistance de 500000 ohms dans la pile B, reliée au tube horizontal, le courant a été réduit à $\frac{1}{10}$ environ de celui de la pile A, reliée au tube vertical; en réalité, il a été réduit à $0^{amp},00087$; la décharge venant de la pile A va directement de P en N, et la décharge venant de B va directement de P′ en N′; et c'est ce que rendent évident les différentes dimensions des deux séries de courbes. Au croisement des tubes, il y a cependant une courbure des strates de la décharge la plus faible; cette courbure par en bas est un effet de l'action de la décharge la plus forte. D'après cette expérience, ainsi que d'après d'autres dont une partie a déjà été décrite et dont le reste doit l'être, on ne peut qu'être frappé de l'évidente plasticité de cet assemblage de molécules qui constitue une strate; il est incontestable que la strate cède aux influences extérieures et que celles-ci en modifient la forme. Par exemple, dans la *Pl. II, fig.* 17, copiée d'après une photographie prise en une demi-seconde sur plaque sèche, les strates du croisement, produites par deux piles égales de 3600 éléments, sont modifiées dans les deux tubes à tel point que la courbure des strates dans chaque branche devient convexe vers le pôle positif, au lieu d'être concave. L'air montant dans le

tube était à la pression de $0^{mm},428 = 563$ M. Les extrémités du tube vertical sont toutes deux négatives, et celles du tube horizontal positives, de sorte que dans chaque tube le pôle positif est opposé au pôle positif et le pôle négatif au pôle négatif.

La *Pl. II, fig.* 18, représente une photographie du tube, lorsqu'il contient de l'hydrogène à une pression de $0^{mm},46,605$ M et qu'il y a une décharge séparée de 3600 éléments dans chaque tube. Il se produit alors une stratification très dense. Les bouts du tube vertical sont tous deux négatifs, ceux du tube horizontal positifs; chaque série de strates poursuit sa course sans perturbation et produit une belle configuration à l'entrecroisement; dans cette partie la dernière couche des deux branches horizontales reste concave vers son pôle positif, mais dans la branche négative elle devient convexe vers le pôle négatif, comme si elle cédait à l'influence de la pression des strates venant du pôle positif.

Dans la *Pl. II, fig.* 19, les deux séries de strates poursuivent chacune leur course en laissant un intervalle sombre à leur entrecroisement. Le tube contenait de l'air à une pression de $0^{mm} = 428, 563$ M; les piles employées étaient chacune de 3600 éléments; le pôle positif de la pile A était relié au haut du tube vertical, et son pôle négatif au bout gauche du tube horizontal. L'électrode positive de B était reliée au bout droit du tube horizontal, et son bout négatif au fond du tube vertical. La photographie que reproduit cette figure a été obtenue en une demi-seconde.

La *Pl. II, fig.* 20, représente la décharge à travers l'hydrogène, à une pression de $0^{mm},46 = 605$ M; les piles A et B étaient chacune de 3600 éléments; le pôle positif de A était relié au bout gauche du tube horizontal, son pôle négatif au haut du tube vertical; 2600000 ohms de résistance extérieure avaient été introduits dans la décharge; le pôle positif de la pile B était relié au bout droit du tube ho-

rizontal, et son pôle négatif au fond de ce tube. Dans aucune série de décharges il ne se produit de strates distinctes au bout positif, et ce n'est qu'après avoir passé l'entrecroisement que les décharges en produisent. Il semble presque que la résistance introduite dans une paire de branches ait été un obstacle à la décharge dans l'autre.

Effet sur les strates, produit par la différence de forme du pôle positif.

Des expériences furent faites pour déterminer si la forme du pôle positif avait quelque influence sur celle des strates. On a trouvé que les strates avaient absolument la même apparence quand le pôle positif avait la forme paraboloïdale (*Pl. I, fig.* 7) ou cylindrique (*Pl. I, fig.* 8).

Strates complexes.

La configuration complexe que les strates présentent dans bien des cas nous paraît rendre très difficile l'explication de la manière dont elles se produisent ; il ne nous semble pas plus aisé de nous former une idée nette des forces par lesquelles les molécules composant ces strates sont maintenues dans leur assemblage, d'une façon si persistante. Ordinairement, il y a un espace sombre entre le pôle négatif et la dernière strate du côté positif ; mais il arrive assez fréquemment que la dernière strate ou plusieurs strates s'enroulent sur le pôle négatif, quand ce dernier est un fil métallique. C'est ce qui a lieu, par exemple, dans le tube 346, représenté *Pl. I, fig.* 9 ; ce tube contenant de l'hydrogène à la pression de $0^{mm},5 = 658$ M ; il était relié à une pile de 3600 éléments ; la résistance externe étant 200 000 ohms, la pile produisait un courant de $0^{amp},00238$. Il se produisit une magnifique série de strates en forme de crochets ; deux ou trois d'entre elles étaient enroulées autour du pôle négatif, comme on le voit distinc-

tement sur la *Pl. I*, *fig.* 9. Regardées du pôle négatif, elles paraissaient avoir des trous plus grands que l'électrode de ce côté, de sorte qu'il restait un espace sombre entre le fil

Fig. 12.

et l'électrode. Chaque strate consiste en un crochet extérieur convexe vers le pôle négatif et en une corde intérieure (*fig.* 12).

Décharge dans des tubes larges.

Dans la troisième Partie (p. 197-201), nous avons décrit quelques expériences faites avec un tube large (de $0^m,94$ de long et $0^m,148$ de diamètre). Pour reprendre l'étude de la décharge, nous nous sommes servis de tubes ayant $0^m,965$ de long et $0^m,1524$ de diamètre; la *Pl. I*, *fig.* 11, 12, 13 et 14, montre les phénomènes qui se sont produits. Ces figures ont été exécutées d'après des photographies et d'après des dessins faits en même temps, parce que le mouvement de va-et-vient des couches empêchait d'obtenir des photographies bien nettes.

La *fig.* 11 de la *Pl. I* représente la décharge de 8700 éléments avec un courant de $0^{amp},049$, dans de l'anhydride carbonique à une pression de $0^{mm},5 = 658$ M. Les strates près des électrodes ne sont pas assez larges pour remplir tout le calibre du tube, mais elles se développent et deviennent plus larges en reculant, et elles forment une sorte d'expansion conique jusqu'à la paroi du tube. On a observé, par intervalles, un afflux rapide venant du pôle négatif et produisant dans les strates flottantes une lacune de trois fois la distance entre elles. Les trois strates près du pôle négatif conservaient leur position, mais tournaient

rapidement sur leurs axes; regardées obliquement en parai ssaient foncées au centre et ressemblaient à un entes de fumée.

La *Pl. I, fig.* 12, représente l'aspect d'un tube renfermant un résidu d'hydrogène, à une pression de $0^{mm},5 = 658$ M, et dans lequel le même nombre d'éléments, 8700, produisait un courant de $0^{amp},047$. Au bout quelque temps, la stratification recula vers le pôle positif, en laissant du côté du pôle négatif un intervalle dans lequel il n'y avait aucune strate.

Pl. I, fig. 13, représente l'apparence fournie par vide d'azote et de brome, et dans lequel le ombre d'éléments, 8700, produisait un courant de 7. Au bout de quelques secondes de décharge, les comme dans le cas de l'hydrogène, reculèrent vers positif du tube, comme on le voit sur la *fig.* 14,

Dans tous les cas précédents, il se produisit d'abord une stratification très belle et très distincte. Au premier moment elle remplissait le tube, exactement comme les stratifications des tubes de calibre plus étroit, mais près des électrodes les strates devenaient graduellement plus étroites et leur ensemble présentait une forme conique, le gaz lui-même, jusqu'à une certaine distance, les enveloppant comme un tube.

L'espace négatif obscur.

Il est indubitable que la décharge électrique passe toujours dans l'espace obscur près du bout négatif d'un tube à vide; il est vrai qu'elle n'est pas apparente, mais son passage est accusé, comme nous l'avons déjà dit dans la deuxième Partie de ce Mémoire (1), par la grande chaleur

(1) *Philosophical Transactions* pour 1878, t. CLXIX, Ire Partie, Expérience XLVII.

tement suréveloppe. Nous avons même essayé de noter son paraisge au moyen de la Photographie, et le résultat montre qu'elle n'est actiniquement sombre que par comparaison. Le tube n° 100 contenait un résidu d'acide carbonique ; en intercalant une résistance de 200 000 ohms dans le courant d'une pile de 2400 éléments, on a obtenu $0^{amp},00335$, ce qui a produit une stratification parfaitement constante pendant les trente-cinq minutes que le tube a été relié à la pile. En deux secondes et demie on a obtenu sur une plaque sèche l'image de ces strates ; cette image est représentée (*Pl. II, fig.* 21^b). On a alors recouvert soigneusement les strates, de manière à exclure de la chambre noire toute la lumière qu'elles donnaient et à n'exposer que l'espace obscur : en quinze minutes, il se produisit une impression sur la plaque photographique, mais il fallut trente-cinq minutes pour produire une image aussi intense que celle qui était obtenue par une exposition des strates pendant deux secondes et demie. L'intensité photographique de l'espace obscur est donc 840 fois moindre que celle des strates. L'image fournie par l'espace obscur est représentée (*Pl. II, fig.* 21^b) au-dessous de celle des strates. Elle ne contient pas trace de stratification. Or, s'il y avait eu des strates, elles se seraient reproduites, il est permis de le présumer, vu que la décharge était parfaite ment constante.

Potentiels à différentes parties, à peu près aliquotes, d'une colonne de gaz, à diverses pressions.

Les expériences suivantes, que nous avons faites pour déterminer la différence de potentiel à différentes parties, à peu près aliquotes, d'un tube à vide (1), nous four-

(1) Tube 149 avec 12 anneaux d'aluminium, et tube 150 avec 17 anneaux. — déjà décrit [*Philosophical Transactions* pour 1878 (t. CLXIX); Ir (tirage à part, p. 81)].

negat... de trois ... du pôle ...

nissent des renseignements instructifs, non seulement en ce qui concerne les résistances relatives de différentes longueurs d'une colonne de gaz à diverses pressions, mais aussi par rapport à l'obstacle que les électrodes elles-mêmes présentent au passage d'une décharge allant du gaz au pôle ou du pôle au gaz.

Les différentes parties du tube à vide étaient reliées, au moyen d'un électromètre, avec un appareil à induction représenté *fig.* 13 et décrit dans la deuxième Partie de nos recherches [1].

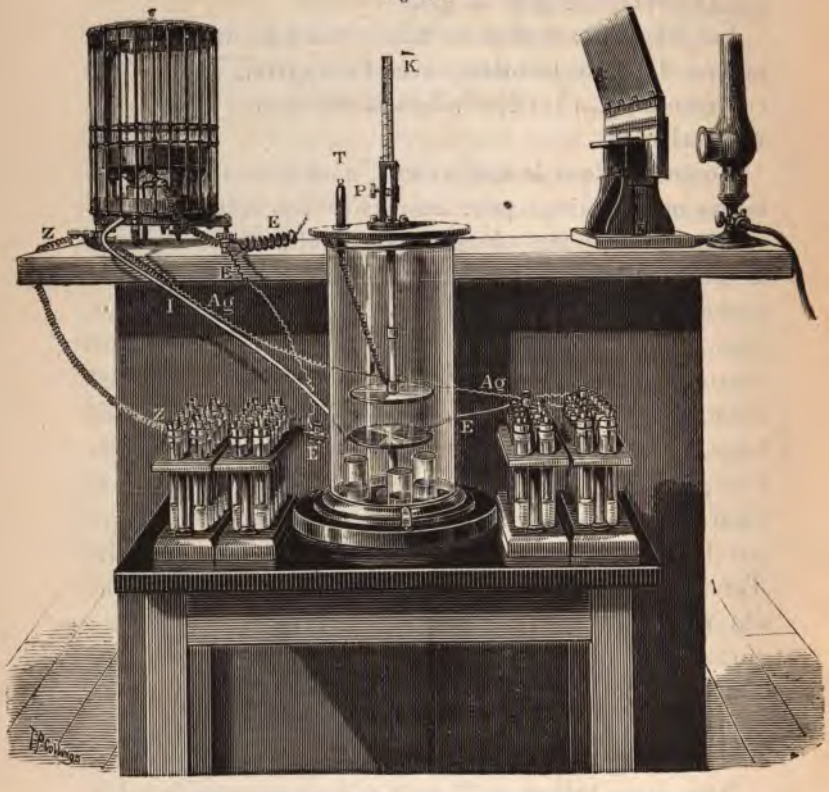
Toutefois, dans le cas présent, nous avions adopté certaines modifications pour empêcher les influences perturbatrices et pour obtenir des résultats concordants. D'abord, nous avions eu recours à un dispositif pour empêcher l'électricité de passer à l'intérieur et à l'extérieur, plus spécialement à l'extérieur du cylindre de verre contenant les plaques d'induction. Cette combinaison consiste en deux anneaux de feuille d'étain de $1^{mm},27$ de large, collées à l'intérieur et à l'extérieur respectivement à $0^{m},1015$ environ au-dessous du bord plat d'en haut. Chacun de ces deux anneaux communique avec la terre par l'intermédiaire de deux bandes verticales de feuille d'étain collées sur le cylindre. Avant que ce système eût été adopté, ce cylindre se chargeait légèrement, surtout quand le temps était humide, ce qui avait l'inconvénient d'augmenter la déviation de l'aiguille de l'électromètre, car le cylindre agissait lui-même par induction sur les plaques d'induction.

Nous avons trouvé qu'il était très avantageux de relier l'aiguille à une petite bouteille de Leyde (L, *fig.* 15) dont la surface couverte avait $3^{dq},68$ et dont la capacité était de $0^{microfarad},0016$. La bouteille de Leyde, en augmentant la capacité de l'appareil, obvie dans une grande mesure à

[1] *Philosophical Transactions*, CLXXI, p. 112.

l'influence perturbatrice des pertes qui se produisent pendant les observations. C'est à M. le professeur Stokes que nous devons l'idée d'employer la bouteille de Leyde dans ces expériences; c'est lui également qui nous a suggéré la

Fig. 13.



méthode d'observation que nous allons décrire. Nous lui exprimons nos remerciements pour ses avis, dont nous avons souvent profité. La *fig.* 14 représente la disposition de l'appareil.

En se reportant à cette figure, on verra que, pour charger d'électricité de noms contraires les quadrants de

l'électromètre, nous nous servons d'une pile à éléments

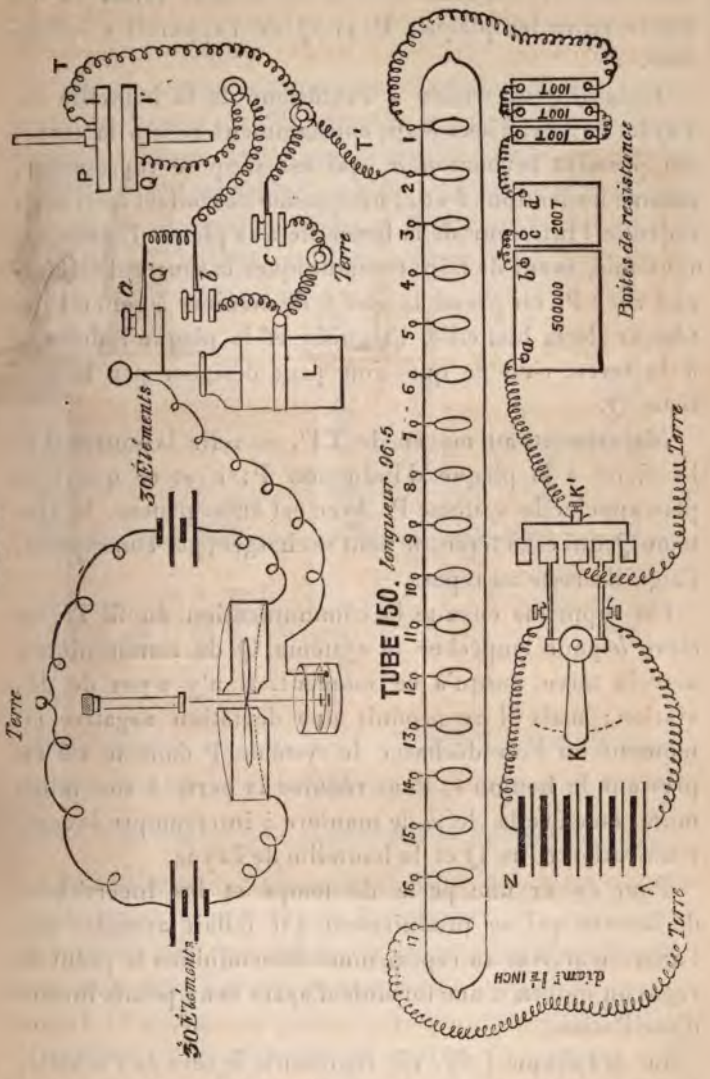


Fig. 14.

de chlorure d'argent dont le centre est relié à la terre. Pour régulariser la déviation, nous faisons généralement

varier de 10 à 60 le nombre des éléments; on peut aussi obtenir le même résultat en faisant varier la distance entre les plaques P et Q de l'appareil à induction.

L'aiguille est reliée à l'intérieur de la bouteille de Leyde L, l'extérieur étant constamment relié à la terre. En pressant le bouton *a* (qui est supposé représenter, comme les boutons *b* et *c*, un système de contact mercure), on relie l'intérieur de la bouteille à la plaque induite Q; toutefois, avant de faire communiquer la source d'électricité avec P, on prend la clef *b* de manière à relier l'intérieur de la bouteille, l'aiguille et la plaque induite Q à la terre; c'est ce que l'on peut désigner par le système Q.

Maintenant, au moyen de TT′, on relie la source d'électricité à la plaque d'induction P; c'est ce que l'on peut appeler le système P. Avec cet arrangement, le système Q, qui est à terre, ne peut se charger; par conséquent, l'aiguille reste au repos.

On supprime ensuite la communication du fil T′, on élève *b* pour empêcher le système Q de communiquer avec la terre. Jusqu'à ce moment, il n'y a pas de déviation; mais il se produit une déviation négative au moment où l'on décharge le système P dans le sol en pressant le bouton *c*. Pour réduire la perte à son minimum, on élève la clef *a* de manière à interrompre la communication entre Q et la bouteille de Leyde.

Pour éviter une perte de temps et les incertitudes de lecture qui se produiraient s'il fallait attendre que l'aiguille arrivât au repos, nous déterminions le point de repos au moyen d'une formule d'après deux points limites d'oscillation.

Le graphique (*fig.* 15) représente le zéro de l'échelle, le zéro 17 des lectures, le premier point limite d'oscillation A, le second point limite d'oscillation B, et le point

de repos R; 3 représente le troisième point limite d'oscillation, et 4 le quatrième.

$$R = B + c(A - B).$$

c est un coefficient que l'on détermine une fois pour toutes en faisant osciller l'aiguille au moyen d'une charge électrique et en déchargeant ensuite; de sorte que les oscillations subséquentes sont dues uniquement à la tension de la suspension bifilaire. Nous avons fait quatre séries d'observations, et dans chaque série nous avons

Fig. 15.

laissé l'aiguille venir au repos en R. Ces séries d'observations ont été très concordantes, et nous avons trouvé pour c la valeur $\frac{1}{2,92} = 0,3425$ par la formule $c = \frac{r}{1+r}$, dans laquelle $1 : r$ est le rapport entre la longueur d'une oscillation et la longueur de la suivante, les oscillations décroissant très exactement en progression géométrique, ainsi que nous l'avions constaté. En attendant jusqu'à ce que l'aiguille arrive au repos, on peut naturellement déterminer c directement, au moyen du rapport dans lequel toute oscillation est divisée par le point de repos observé. Ainsi, dans la *fig.* 15, AB : RB :: 1 : c. Ces

deux méthodes de détermination de c concordent parfaitement.

Voici les résultats que l'on a obtenus en faisant des observations selon le système qui vient d'être décrit :

Tube 149, CO^2, 12 *anneaux d'aluminium,* 8540 *éléments.* — Le potentiel entier, déterminé comme dans le graphique (*fig.* 16), était de 251 divisions.

Fig. 16.

Le pôle positif de la pile était relié à l'anneau n° 1, le pôle négatif et l'anneau n° 12 à la terre, et chacun des anneaux se succédant de trois en trois, depuis 1 jusqu'à 12, était relié à l'électromètre.

ANNEAU.	PRESSION $6^{mm},7$. — POTENTIEL.			PRESSION $4^{mm},2$. — POTENTIEL.			PRESSION $2^{mm},5$. — POTENTIEL.			PRESSION $1^{mm},4$. — POTENTIEL.			PRESSION $0^{mm},9$. — POTENTIEL.		
	Div.	Elém.	Rapp.	Div.	Elém.	Rapp.	Div.	Elém.	Rapp.	Div.	Elém.	Rapp.	Div.	Elém.	Rapp.
1.....	136	4267	3,78	97	3301	3,03	76	2586	3,04	68	2314	2,83	53	1803	2,21
4.....	101	3437	2,80	85	2892	2,66	58	1973	2,32	48	1633	2,00	37	1259	1,54
7.....	68	2314	1,89	56	1905	1,75	45	1531	1,80	37	1259	1,54	31	1054	1,29
10.....	36	1225	1,00	32	1088	1,00	25	851	1,00	24	817	1,00	24	817	1,00

ANNEAU.	PRESSION $0^{mm},54$. — POTENTIEL.			PRESSION $0^{mm},37$. — POTENTIEL.			PRESSION $0^{mm},14$. — POTENTIEL.			PRESSION $0^{mm},07$. — POTENTIEL.			DISTANCE entre le 12e anneau et les anneaux suivants.		
	Div.	Élém.	Rapp.	Div.	Elém.	Rapp.	Div.	Elém.	Rapp.	Div.	Elém.	Rapp.	Pouces.	Centim.	Rapp.
1.....	49	1667	1,75	49	1667	1,40	56	1905	1,12	103	3504	0,99	22,25	57,1	5,24
4.....	37	1259	1,32	44	1497	1,26	51	1818	1,02	98	3334	0,94	16,20	41,1	3,81
7.....	35	1191	1,25	40	1361	1,14	51	1818	1,02	101	3437	0,97	10,20	25,9	2,40
10.....	28	953	1,00	35	1191	1,00	50	1701	1,00	104	3538	1,00	4,25	10,8	1,00

(1) Pression de la résistance minimum $0^{mm},54$.

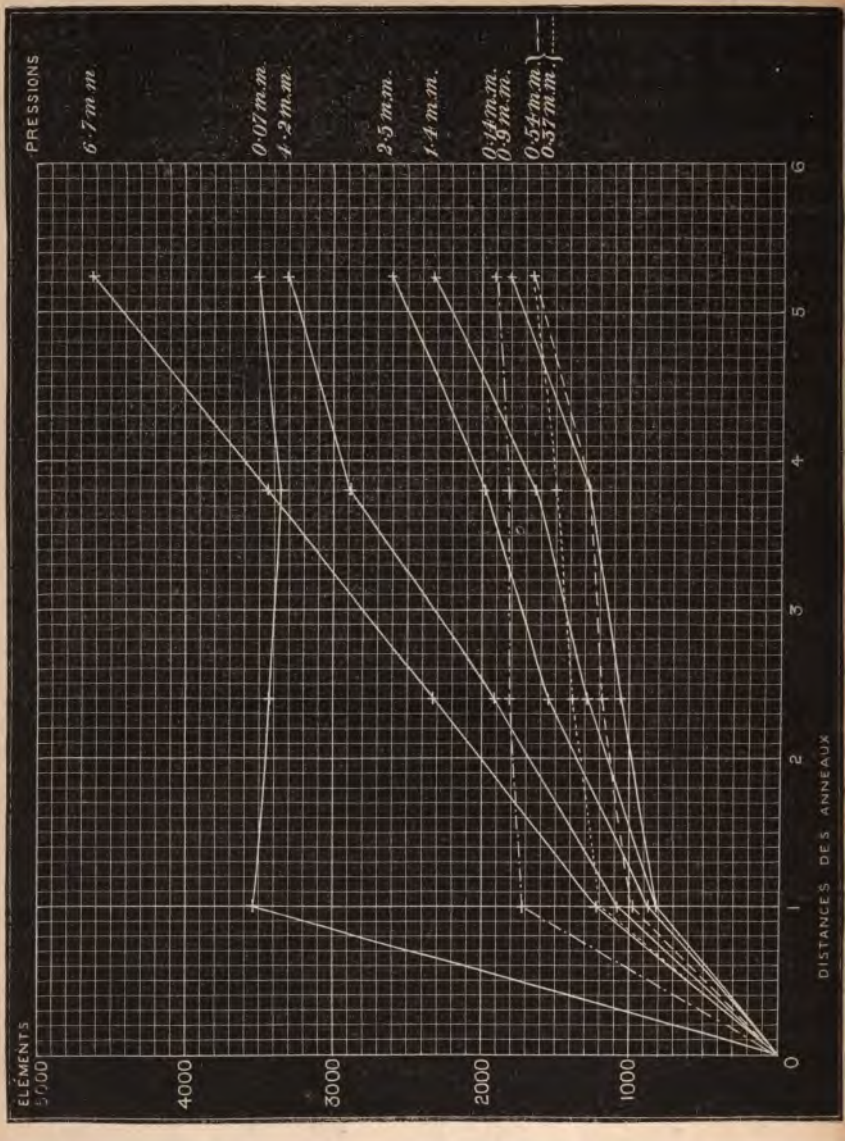

PRESSIONS
6·7 m.m.
0·07 m.m.
4·2 m.m.
2·5 m.m.
1·4 m.m.
0·14 m.m.
0·9 m.m.
0·54 m.m.
0·37 m.m.
ELÉMENTS
5000
4000
3000
2000
1000
0
1
2
3
4
5
6
DISTANCES DES ANNEAUX

Fig. 17.

Les résultats précédents sont rapportés dans le graphique (*fig.* 17), où les abscisses sont les distances relatives des anneaux, telles qu'elles sont indiquées dans la dernière colonne du Tableau précédent, et les ordonnées les potentiels en nombre d'éléments.

Tube 150, CO^2, 17 *anneaux d'aluminium,* 8540 *éléments; potentiel entier,* 403 *divisions.* — Le pôle positif de la pile relié à l'anneau n° 1, le pôle négatif et le dix-septième anneau à la terre. Chacun des anneaux successifs était relié à l'électromètre.

ANNEAU.	PRESSION $3^{mm},33$. — POTENTIEL.			PRESSION $1^{mm},33$. — POTENTIEL.			PRESSION $0^{mm},8$. — POTENTIEL.			PRESSION $0^{mm},34$ (1). — POTENTIEL.		
	Divisions.	Éléments.	Rapport.	Divisions.	Eléments.	Rapport.	Divisions.	Eléments.	Rapport.	Divisions.	Eléments.	Rapport.
1.....	206	4366	9,8	165	3497	7,5	112	2373	4,5	90	1907	1,3
2.....	168	3560	8,0	149	3158	6,8	107	2268	4,3	80	1695	1,2
3.....	158	3349	7,5	128	2713	5,8	99	2098	4,0	70	1484	1,0
4.....	148	3137	7,0	128	2713	5,8	98	2077	3,9	76	1611	1,1
5.....	138	2925	6,6	119	2522	5,4	94	1992	3,8	76	1611	1,1
6.....	124	2628	5,9	109	2310	5,0	88	1865	3,5	75	1590	1,1
7.....	111	2353	5,2	98	2077	4,5	82	1738	3,3	75	1590	1,1
8.....	99	2098	4,7	92	1950	4,2	77	1632	3,1	74	1568	1,1
9.....	87	1844	4,1	82	1738	3,7	71	1505	2,8	73	1547	1,1
10.....	77	1632	3,7	72	1526	3,3	64	1356	2,6	72	1526	1,1
11.....	65	1377	3,1	65	1377	2,9	58	1229	2,3	70	1484	1,0
12.....	53	1123	2,5	55	1166	2,5	52	1103	2,1	69	1462	1,0
13.....	42	890	2,0	47	996	2,1	45	954	1,8	68	1441	1,0
14.....	32	678	1,5	38	805	1,7	38	805	1,5	67	1420	1,0
15.....	26	551	1,2	29	615	1,3	31	657	1,2	67	1420	1,0
16.	21	445	1,0	22	466	1,0	25	530	1,0	67	1420	1,0
17.....	0	.	0,0	0	//	0,0	0	//	0,0	0	//	0,0

(1) Pression de la résistance minimum $0^{mm},34$.

ANNEAU.	PRESSION $0^{mm},067$. — POTENTIEL.			PRESSION $0^{mm},008$. — POTENTIEL.			DISTANCE DU 17e ANNEAU aux anneaux suivants.		
	Divisions.	Eléments.	Rapport.	Divisions.	Eléments.	Rapport.	Pouces.	Centimètres.	Rapport.
1.....	90	1907	1,2	104	2204	1,2	32,10	81,5	16,44
2.....	93	1971	1,2	96	2034	1,2	30,10	76,4	15,41
3.....	87	1844	1,1	94	1992	1,1	28,20	71,6	14,44
4.....	89	1887	1,1	92	1950	1,1	26,02	66,1	13,34
5.....	87	1844	1,1	91	1929	1,1	24,15	61,3	12,37
6.....	86	1823	1,1	93	1971	1,1	22,05	56,0	11,30
7.....	86	1823	1,1	92	1950	1,1	20,00	50,6	10,24
8.....	85	1801	1,1	90	1907	1,1	18,00	45,7	9,22
9.....	86	1823	1,1	90	1907	1,1	16,10	40,9	8,24
10.....	85	1801	1,1	89	1887	1,1	14,12	35,8	7,24
11.....	83	1759	1,1	87	1844	1,0	12,12	30,8	6,22
12.....	82	1738	1,1	85	1801	1,0	10,02	25,4	5,13
13.....	79	1674	1,0	86	1823	1,0	7,92	20,1	4,06
14.....	79	1674	1,0	85	1801	1,0	5,90	15,0	3,03
15.....	78	1653	1,0	83	1759	1,0	3,90	9,9	2,00
16.....	78	1653	1,0	83	1759	1,0	1,95	4,9	1,00
17.....	0	.	0,0	0	.	0,0	.	.	.

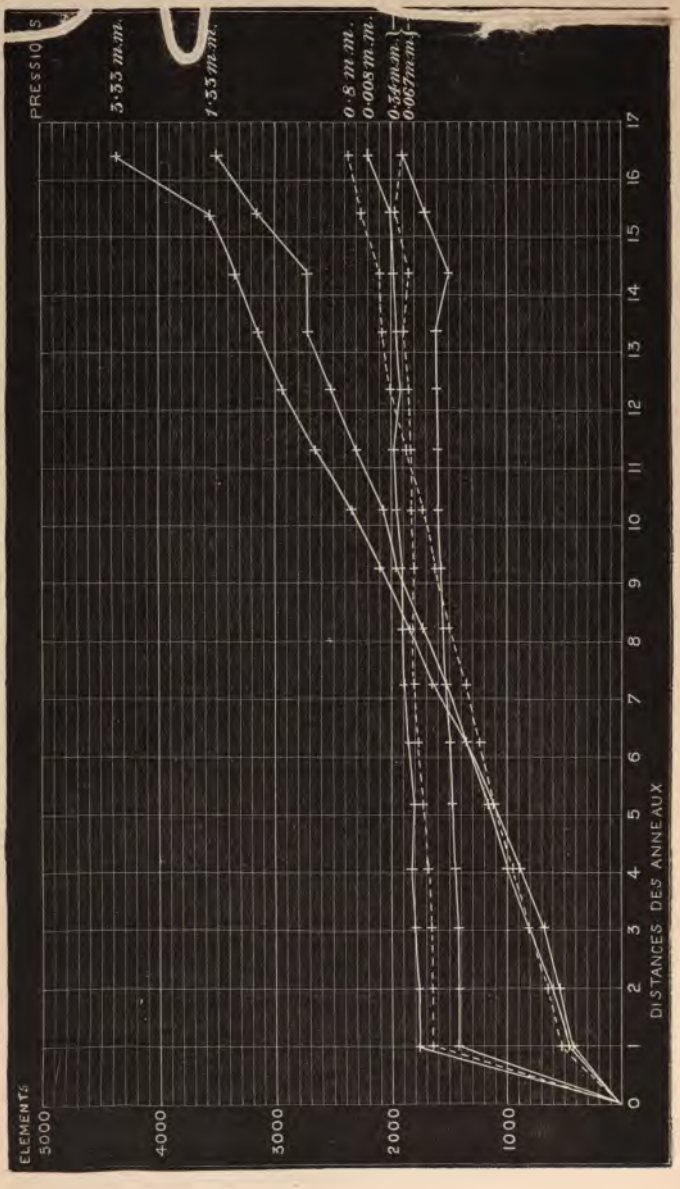

PRESSIONS
3·33 m.m.
1·33 m.m.
0·8 m.m.
0·008 m.m.
0·34 m.m.
0·067 m.m.
ELEMENTS
5000
4000
3000
2000
1000
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
DISTANCES DES ANNEAUX

Fig. 18.

Ces résultats sont représentés dans le graphique (*fig.* 18), où les abscisses sont les distances relatives des anneaux, telles qu'elles sont données dans la dernière colonne du Tableau précédent, et les ordonnées les potentiels en nombre d'éléments.

Nous avons fait les expériences suivantes pour déterminer l'effet produit sur le potentiel de différentes parties d'un tube à vide, relié par ses deux bouts avec les pôles opposés d'une pile isolée, quand on faisait communiquer le centre du tube avec la terre.

Tube 150, CO^2, *pile isolée*, 8540 *éléments*. — Le pôle positif étant relié à l'anneau n° 1. L'anneau central n° 9 à la terre, et chacun des anneaux successifs à l'électromètre, pression environ $0^{mm},5$ (1). La déviation était positive entre 1 et 9, et négative entre 9 et 17.

(1) Le tube n'étant pas relié à la pompe qui communiquait avec la jauge Mac Leod, la pression n'a pu être déterminée exactement.

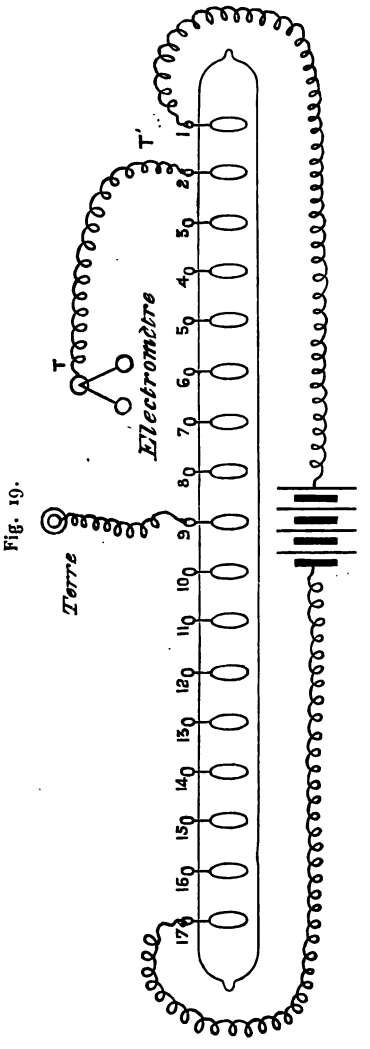


Fig. 19.

ANNEAU.	POTENTIEL.		DISTANCE du 9e anneau.		RAPPORT des distances.	COLONNE $\frac{VI}{III}$.
	Divisions	Rapport.	Pouces.	Centim.		
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
1	+114	3,563	15,975	40,5	4,096	1,150
2	+ 93	2,907	14,075	36,0	3,608	1,242
3	+ 79	2,469	11,925	30,2	3,058	1,239
4	+ 66	2,063	10,050	25,5	2,577	1,253
5	+ 53	1,657	7,950	20,2	2,038	1,230
6	+ 42	1,312	5,900	15,0	1,513	1,153
7	+ 32	1,000	3,900	9,9	1,000	1,000
8	.	0,000	2,000	5,1	.	.
9	.	0,000	0,000	0,0	0,000	.
10	.	0,000	1,900	4,8	.	.
11	— 42	1,000	3,850	9,8	1,000	1,000
12	— 38	0,905	5,850	14,9	1,519	1,679
13	— 59	1,405	7,950	20,2	2,065	1,470
14	— 64	1,524	9,975	25,3	2,590	1,700
15	— 78	1,858	11,975	30,4	3,111	1,674
16	— 94	2,239	13,925	35,3	3,616	1,615
17	—132	3,144	15,875	40,3	4,123	1,312

Le graphique (*fig.* 19) montre la disposition de l'appareil. Le fil TT′ était relié en T′ à chacun des anneaux se succédant du n° 1 au n° 17.

Les résultats précédents sont rapportés *fig.* 20 : ici les abscisses sont les distances des anneaux et les ordonnées les potentiels en divisions de l'échelle de l'électromètre.

Le Tableau suivant contient les résultats d'une autre expérience, pendant laquelle les pôles opposés de la pile étaient reliés aux bouts opposés du tube, l'anneau central (n° 9) étant relié à la terre. La *fig.* 21 représente les résultats graphiquement. Tube 150, CO^2, pression $0^{mm},45$; 4620 éléments, potentiel entier 227 divisions.

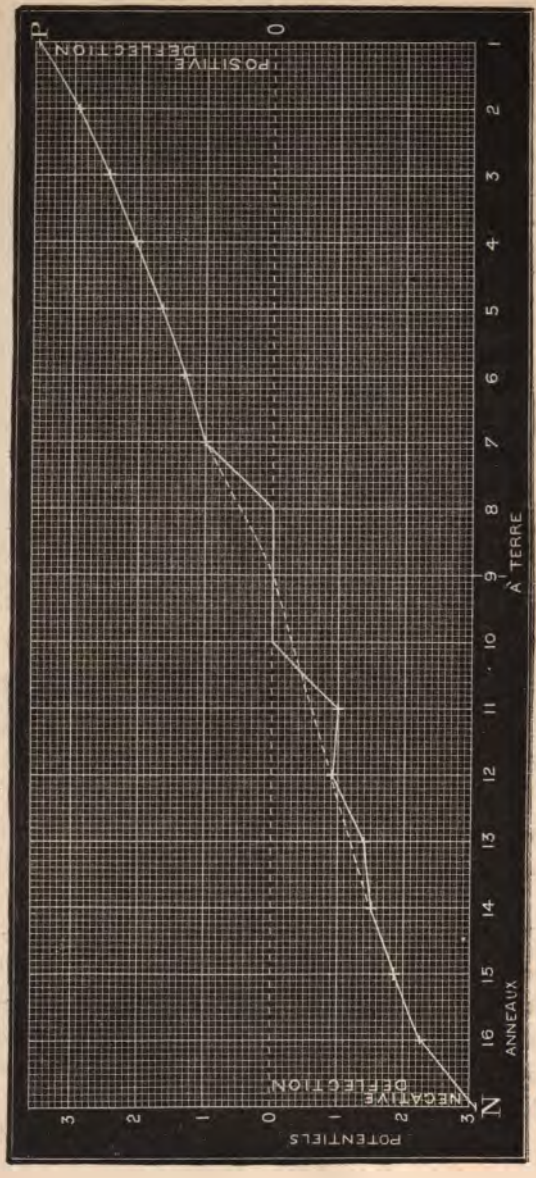

P
POSITIVE DEFLECTION
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
A TERRE
ANNEAUX
N
NEGATIVE DEFLECTION
3
2
1
0
1
2
3
POTENTIELS

Fig. 20.

ANNEAU.	POTENTIEL.			RAPPORT des potentiels.		COLONNE $\frac{II}{I}$.
	Divisions.	Eléments.		I.	II.	
Positif 1...	23+	468	468	7,767	7,987	1,028
2...	17+	346		5,666	7,037	1,242
3...	15+	305		5,000	5,964	1,192
4...	13+	264		4,333	5,024	1,160
5 ..	11+	224		3,667	3,976	1,084
6...	7+	142		2,333	2,950	1,264
7...	5+	102		1,666	1,950	1,170
8...	3+	61		1,000	1,000	1,000
Relié à la terre 9...	0	0		0,000	0,000	0,000
10 ..	3—	61		1,000	1,000	1,000
11...	5—	102		1,666	2,026	1,531
12...	7—	142		2,333	3,079	1,319
13...	8—	163		2,667	4,184	1,569
14...	12—	244		4,000	5,249	1,312
15...	14—	284		4,667	6,302	1,350
16...	14—	284		4,667	7,328	1,570
Négatif 17...	61—	1242	1242	20,330	8,354	0,411
		Total.	1710			Moy. 1,25

Lorsque les pôles opposés de la pile furent reliés aux deux anneaux terminaux et l'anneau central à la terre, les déviations, comme nous l'avons déjà dit, furent toutes positives entre 1 et 9, et toutes négatives entre 9 et 17. Lorsque l'on établissait les communications avec la pile avant d'établir la communication de 9 avec la terre et qu'il se produisait une stratification constante bien formée, cette stratification ne présentait guère de changements quand 9 était relié au moyen d'une clef à la terre ; il ne survenait qu'un changement très léger dans les strates proches de l'anneau relié à la terre.

Les courbes, plus spécialement celle de la *fig.* 21, montrent qu'on ne trouble pas les potentiels en faisant communiquer le centre du tube avec la terre, mais qu'on soulève

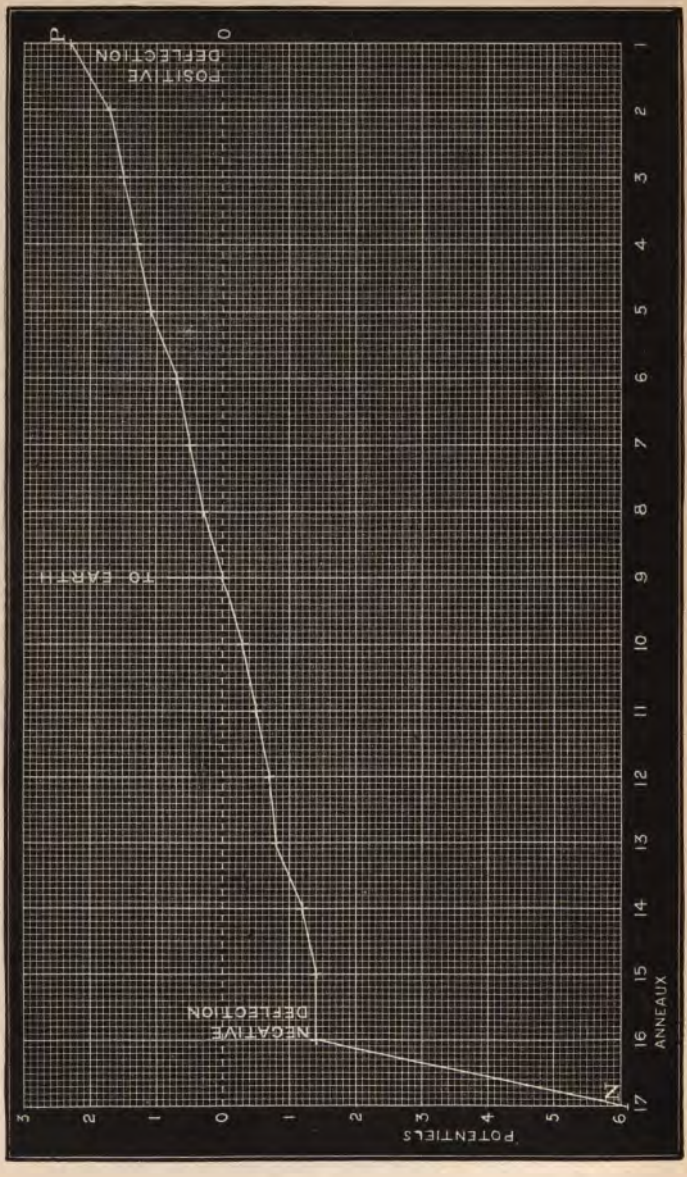

P
O
POSITIVE DEFLECTION
TO EARTH
NEGATIVE DEFLECTION
N
POTENTIELS
ANNEAUX
3 2 1 0 1 2 3 4 5 6
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17

Fig. 21.

ou qu'on abaisse la courbe tout entière, de manière à couper l'axe en ce point. La courbe (*fig.* 22) montre très nettement combien l'obstacle au passage de la décharge était plus grand à l'électrode négative qu'à l'électrode positive.

Nous avons déjà signalé, dans la troisième Partie de nos recherches, que la décharge passait beaucoup plus difficilement au pôle négatif qu'au pôle positif (¹). Nous y avons décrit une expérience faite avec un tube dans lequel le pôle négatif était un fil de $0^{m},48$, qui s'illuminait de plus en plus au fur et à mesure que le courant augmentait.

Pour montrer bien clairement combien la résistance au passage de l'électromètre est plus grande au pôle négatif qu'au pôle positif, nous avons rendu le même anneau du tube 150 alternativement positif et négatif.

Tube 150, CO^{2}. — 4640 éléments aux pressions de $0^{mm},45$ et $0^{mm},25$; dans le premier cas, potentiel entier de la pile, 242 divisions; dans le second, 213 divisions.

Dans la première série, sous l'une ou l'autre pression, le pôle positif était relié à l'anneau, n° 1 ; dans la seconde, le pôle positif était relié à l'anneau n° 1. L'anneau n° 17 et le pôle opposé de la pile étaient reliés à la terre.

(¹) *Philosophical Transactions* pour 1880, t. CLXXI, Ire Partie, p. 108.

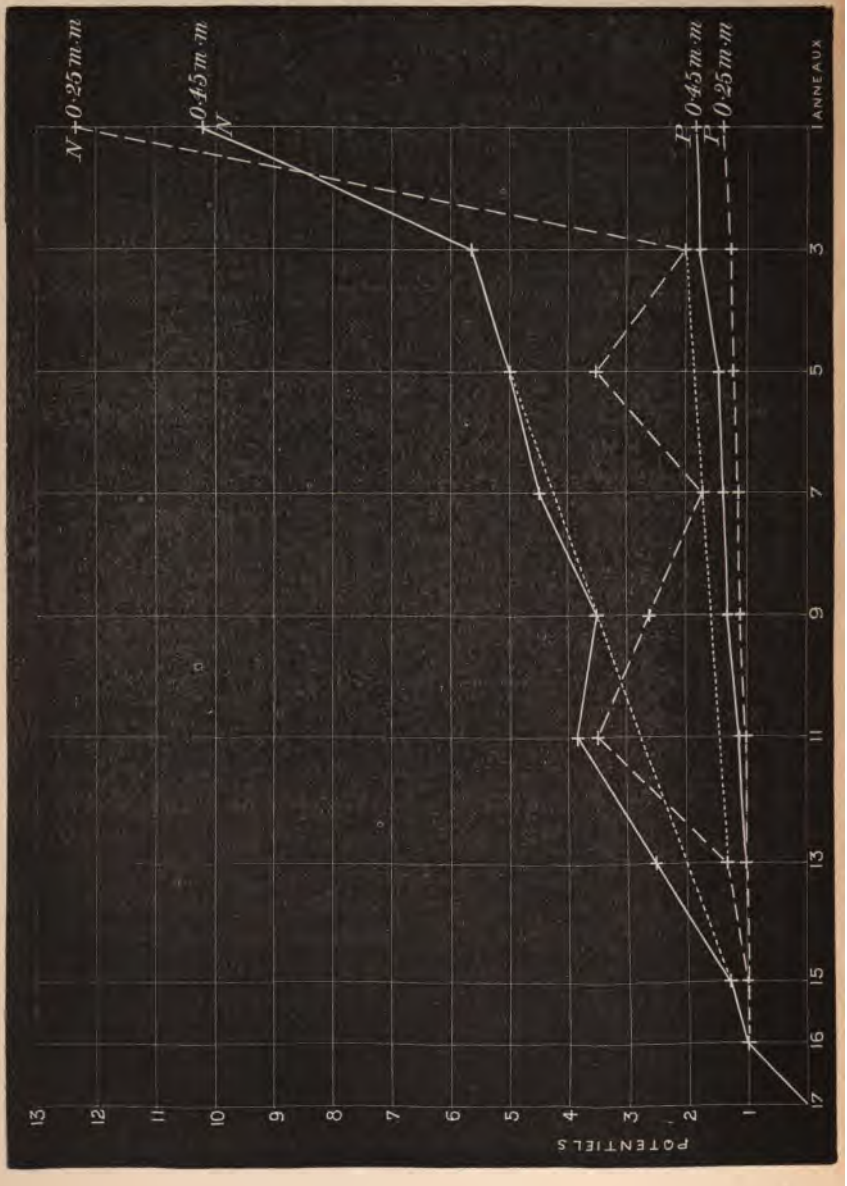

N + 0·25 m·m
0·45 m·m N
P 0·45 m·m
P 0·25 m·m
ANNEAUX
POTENTIELS
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
15
16
17

Fig. 22.

ANNEAU.	PRESSION 0mm,45. — POTENTIEL.						PRESSION 0mm,25. — POTENTIEL.						DISTANCE du 17e anneau aux anneaux suivants.
	Positif au n° 1.			Négatif au n° 1.			Positif au n° 1.			Négatif au n° 1.			
	Divisions	Eléments	Rapport.	Divisions	Eléments	Rapport.	Divisions	Eléments	Rapport.	Divisions	Eléments	Rapport.	Rapport.
1.....	85	1629	1,77	61	1169	10,16	82	1786	1,34	74	1612	12,34	16,44
3.....	78	1496	1,62	34	652	5,66	77	1677	1,26	12	261	2,00	14,44
5..... ..	73	1400	1,52	30	575	5,00	73	1590	1,20	21	457	3,50	12,37
7..... .	68	1304	1,42	27	518	4,50	71	1546	1,16	10	218	1,67	10,24
9..	62	1189	1,29	21	402	3,50	67	1460	1,10	16	348	2,67	8,24
11..... ...	58	1112	1,21	23	441	3,83	64	1394	1,05	21	457	3,50	6,22
13.....	52	997	1,09	14	268	2,33	59	1285	0,97	8	174	1,33	4,9
15.....	48	920	1,00	7	134	1,16	59	1285	0,97	6	131	1,00	2,0
16.....	48	920	1,00	6	115	1,00	61	1328	1,00	6	131	1,00	1,0
17.....	0	0	0,00	0	0	0,00	0	0	0,00	0	0	0,00	0,0

Le graphique (*fig.* 22) montre les résultats.

Les expériences précédentes « montrent clairement », comme le professeur Stokes nous l'a signalé, « que, quand le vide est poussé loin, toute l'énergie est dépensée dans le passage de la décharge entre le gaz et l'électrode négative. Il semble parfaitement clair que l'énergie du potentiel électrique est transformée en énergie cinétique.

» Il ne paraît pas y avoir de difficulté en ce qui concerne le pôle positif. Quant à l'augmentation de variation du potentiel près du pôle positif à des vides modérés, la contraction du chemin de la décharge semble en rendre pleinement compte, car l'électricité à son point de départ ne sort guère que d'un point, et la décharge, tant qu'elle n'est pas éloignée de son origine, est circonscrite approximativement par un cône.

» Ces expériences sont importantes en ce qu'elles permettent d'apprécier théoriquement la hauteur de l'aurore boréale. Il semble que les gaz dans lesquels on a poussé le vide très loin offrent peu de résistance au passage de l'électricité; seulement, il faut qu'il y ait assez de matière pour lui servir de véhicule. En résumé, ces expériences tendent à augmenter considérablement la hauteur théorique, ce qui est d'accord avec l'observation, en tant qu'on peut avoir confiance dans des observations de ce genre.

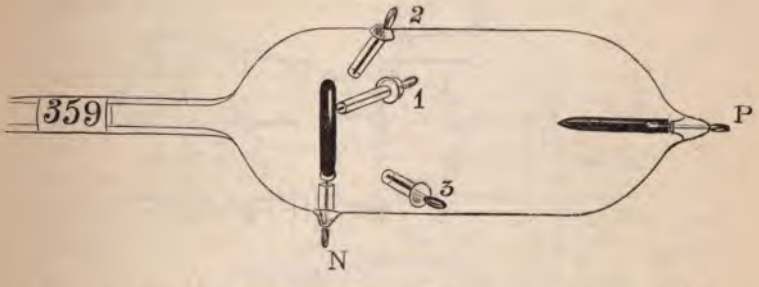
» Jusqu'à quel point l'électricité qui sort d'un cirrhus ressemble-t-elle à celle qui sort d'une électrode métallique? On peut faire à ce sujet toutes les suppositions possibles. »

État électrique dans un tube à vide, au voisinage de l'électrode négative.

Les expériences précédentes, relatives au potentiel en différentes parties d'une colonne de gaz, nous ont fait

penser qu'il était désirable de constater l'état électrique d'un tube au voisinage des électrodes, et plus spécialement de l'électrode négative. Le professeur Stokes nous a suggéré que nous pouvions faire ces essais d'une manière convenable au moyen de fils fixés à différentes distances de cette électrode, pourvu que les fils fussent recouverts de tout petits tubes de verre allant presque jusqu'aux extrémités de ce fil. En conséquence, on a préparé une espèce de matras

Fig. 23.

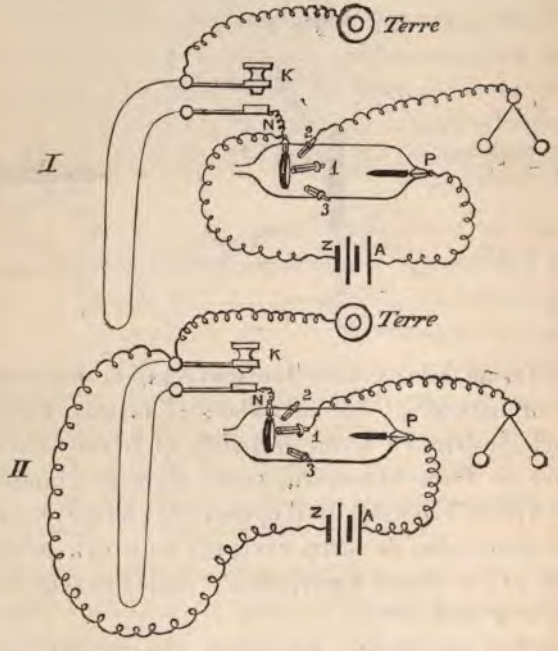


dont la forme et la construction sont représentées en demi-grandeur naturelle (*fig.* 23). Dans ce matras, P est une électrode positive en forme de pointe et N une électrode négative en forme d'anneau, toutes deux en aluminium. Les nos 1, 2 et 3 sont des fils d'épreuve de platine recouverts de tout petits tubes de verre, excepté à leurs extrémités. Le bout du n° 1 se trouve à environ $0^{mm},5$ de l'anneau, le n° 2 à 5^{mm}, le n° 3 à $1^{mm},5$.

Dans les expériences suivantes, nous avons apporté quelques changements. Dans un cas, la pile a été isolée et son pôle A a été relié à la pointe, tandis que son pôle Z était relié à l'anneau ; dans un autre cas, un fil métallique gros ou fin allait de l'anneau négatif à la terre. D'autres fois, la pile n'était pas isolée, le pôle A était relié à la pointe et le pôle Z à la terre, et un fil métallique gros ou fin,

partant de la communication avec la terre, allait jusqu'à l'anneau. Le gros fil de $1^{mm},5$ était celui dont on se sert ordinairement pour établir la communication de la pile; le fil fin de platine avait $0^{mm},914$ de longueur et $0^{mm},5$ de diamètre; sa résistance était de 81 ohms à 19°, 2C. La *fig.* 24, *I* et *II*, montre les différentes dispositions.

Fig. 24.



Dans *I* la pile est isolée, le pôle d'argent A étant relié à la pointe et le pôle zinc Z à l'anneau; de l'anneau négatif un gros fil conduit à la portion inférieure de la clef K et un autre gros fil établit la communication entre la terre et la partie supérieure de la clef, de sorte que, dans la posi-

tion représentée par la figure, la communication avec la terre se fait par le gros fil.

II représente la pile non isolée, l'extrémité d'argent A étant reliée à la pointe et le zinc Z à la partie supérieure de la clef. L'anneau est relié à la terre par un gros fil, et il en est de même de la partie supérieure de la clef. Dans la position de la figure, il faut que la décharge, pour aller à la terre, passe par le fil fin; mais, quand on presse sur la clef, il faut qu'elle passe par le gros fil.

Voici les résultats que l'on a obtenus avec le tube 359 air :

PRESSION $0^{mm},5$. PILE $1200^{él}$. DISPOSITION II. GROS FIL.

POTENTIEL, ÉLÉMENTS.

Tube.	N° 3.	N° 2.	N° 1.	Anneau.
540	10 +	40 +	0	0

PRESSION $0^{mm},18$. PILE $1200^{él}$. DISPOSITION II. GROS FIL.

POTENTIEL, ÉLÉMENTS.

Tube.	N° 3.	N° 2.	N° 1.	Anneau.
730	20 +	50 —	70 —	0

PRESSION $0^{mm},0335$. PILE $2400^{él}$. DISPOSITION II. GROS FIL.

POTENTIEL, ÉLÉMENTS.

Tube.	N° 3.	N° 2.	N° 1.	Anneau.
496	273 —	273 —	273 —	0

PRESSION $0^{mm},01$. PILE $5840^{él}$. DISPOSITION II. GROS FIL.

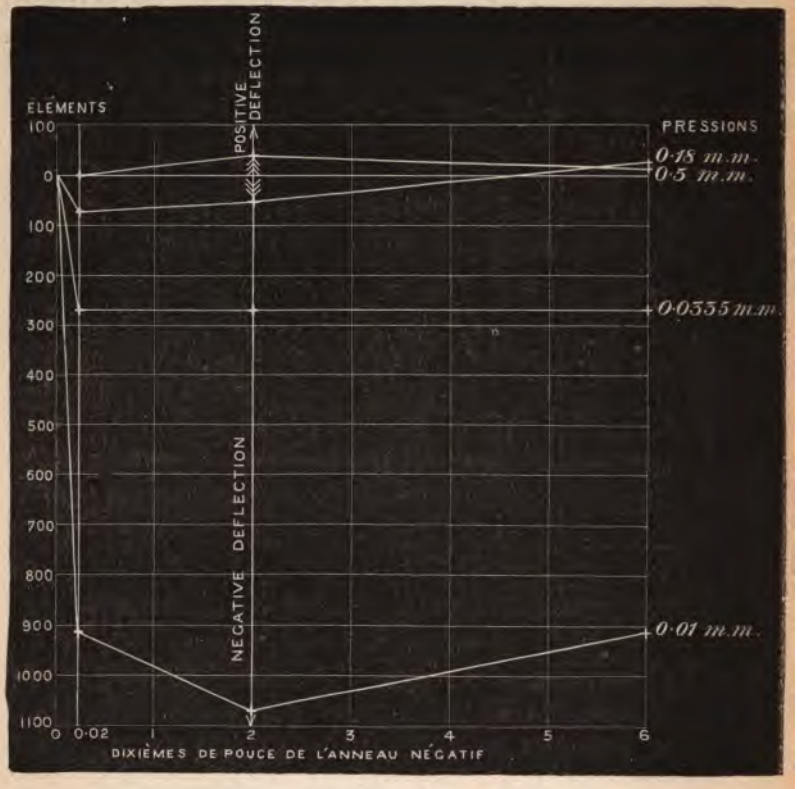
POTENTIEL, ÉLÉMENTS.

Tube.	N° 3.	N° 2.	N° 1.	Anneau.
4627	912 —	1068 —	912 —	0

Ainsi, au voisinage de l'électrode négative, qui était bien reliée à la terre et qui ne donnait pas de déviation, il y avait à la pression 0,18 le remarquable phénomène d'un développement, sur le fil n° 2, d'une charge négative

dont le potentiel était égal à 50 éléments et, sur le fil n° 1, d'une charge dont le potentiel était égal à 70 élé-

Fig. 25



ments; ce développement négatif s'accrut jusqu'à un potentiel égal à celui de 1068 éléments sous une pression de $0^{mm},01$. La courbe (*fig.* 25) représente ces résultats.

PRESSION $0^{mm},027$. PILE 5840^{el}. DISPOSITION II.

GROS FIL. — POTENTIEL, ÉLÉMENTS.					FIL FIN. — POTENTIEL, ÉLÉMENTS.				
Tube.	N° 3.	N° 2.	N° 1.	Anneau.	Tube.	N° 3.	N° 2.	N° 1.	Anneau.
1794	478 —	1196 —	578 —	0	"	120 +	120 +	100 +	0

PRESSION $0^{mm},027$. PILE 5840^{el}. DISPOSITION II.

GROS FIL. — POTENTIEL, ÉLÉMENTS.					FIL FIN. — POTENTIEL, ÉLÉMENTS.				
Tube.	N° 3.	N° 2.	N° 1.	Anneau.	Tube.	N° 3.	N° 2.	N° 1.	Anneau.
1734	619 +	619 —	640 —	0	3921	392 —	62 +	186 +	0

La pression, pendant un repos d'une nuit, descendit à $0^{mm},017$; un peu d'air avait évidemment été absorbé par les électrodes, et le courant de 5840 éléments ne passait plus.

Dans quelques-unes des expériences suivantes, nous avons quelquefois fait communiquer avec l'anneau (négatif) l'intérieur d'une bouteille de Leyde d'une capacité de $0^{microfarad},0049$, tandis que l'extérieur de la bouteille communiquait avec la terre.

PRESSION $0^{mm},017$. PILE $7040^{él}$. DISPOSITION II. GROS FIL.

POTENTIEL, ÉLÉMENTS.

Tube.	N° 3.		N° 2.		N° 1.		Anneau.
		Avec bouteille.		Avec bouteille.		Avec bouteille.	
5134	1040 —	1040 —	1256 —	1018 —	1560 —	1387 —	0
4325	815 —	776 —	873 —	892 —	853 —	1106 —	0

PRESSION $0^{mm},017$. PILE $7040^{él}$. DISPOSITION II. FIL FIN.

POTENTIEL, ÉLÉMENTS.

Tube.	N° 3.		N° 2.		N° 1.		Anneau.
		Avec bouteille.		Avec bouteille.		Avec bouteille.	
5134	0	0	173 +	108 +	195 —	195 —	0

Les signes + et — indiquent les noms de la charge électrique sur les fils de dérivation ; on voit que dans beaucoup de cas la charge est de nouveau négative, quoique l'anneau négatif ne donne pas de déviation.

Dans les expériences suivantes, l'intérieur de la bouteille de Leyde était en contact, parfois avec l'électrode négative, parfois avec l'électrode positive du tube.

Les résultats sont reproduits dans la courbe (*fig.* 26).

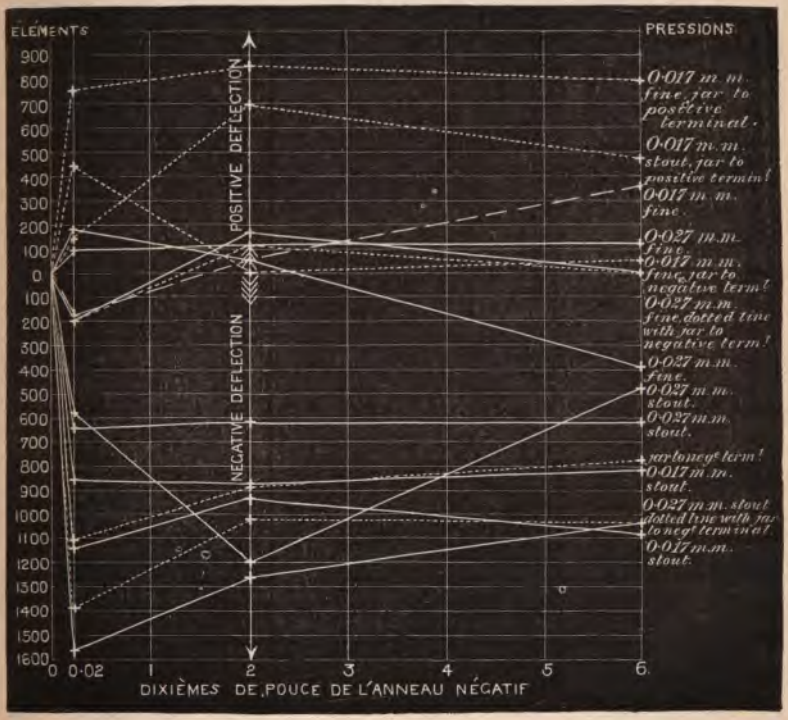
PRESSION $0^{mm},017$. PILE 7040^{el}. DISPOSITION II. GROS FIL.

—

POTENTIEL, ÉLÉMENTS.

Tube.	N° 3.		N° 2.		N° 1.		Anneau.
		Bouteille à P.		Bouteille à P.		Bouteille à P.	
4325	1086 —	466 +	931 —	698 +	1145 —	252 +	0

Fig. 26.



PRESSION $0^{mm},017$. PILE 7040^{el}. DISPOSITION II. FIL FIN.

POTENTIEL, ÉLÉMENTS.

Tube.	N° 3.			N° 2			N° 1.			Anneau.
		Bouteille			Bouteille			Bouteille		
		à N.	à P.		à N.	à P.		à N.	à P.	
6874	358 +	48 +	787+	72 +	0	859+	167 —	453+	763+	0

Dans les expériences suivantes, nous avons employé la disposition I, c'est-à-dire que les pôles d'une pile isolée étaient reliés aux électrodes du tube, et que nous faisions communiquer l'électrode négative avec la terre au moyen d'un fil gros ou fin.

Nous introduisions de l'air à diverses pressions. Voici les résultats que nous avons obtenus avec 2400 éléments :

PRESSION $3^{mm},7$. PILE 2400^{el}. DISPOSITION I.

POTENTIEL, ÉLÉMENTS.

Tube, gros ou fin.	N° 3, gros ou fin.	N° 2, gros ou fin.	N° 1, gros ou fin.	Anneau, gros ou fin.
513 +	47 +	47 +	47 +	0

PRESSION $1^{mm},7$. PILE 2400^{el}. DISPOSITION I.

POTENTIEL, ÉLÉMENTS.

Tube, gros ou fin.	N° 3, gros ou fin.	N° 2. gros ou fin.	N° 1, gros ou fin.	Anneau, gros ou fin.
513 +	466 +	466 +	466 +	0

PRESSION $0^{mm},18$. PILE $2400^{él}$. DISPOSITION I. — POTENTIEL, ÉLÉMENTS.						PRESSION $0^{mm},1$. PILE $2400^{él}$. DISPOSITION I. (Moyenne de six expériences.) — POTENTIEL, ÉLÉMENTS.				
Tube, gros ou fin.	N° 3, gros ou fin.	N° 2, gros ou fin.	N° 1, gros.	N° 1, fin.	Anneau gros ou fin.	Tube, gros ou fin.	N° 3, gros ou fin.	N° 2, gros ou fin.	N° 1, gros ou fin.	Anneau, gros ou fin.
1235 +	1119 +	986 +	116 −	140 +	0	1990 +	1784 +	1281 +	384 +	0

La communication avec la terre se faisait à travers un bouchon de $0^{m},0025$ de diamètre et d'une longueur égale, saturé d'eau et ayant une résistance de 4300000 ohms.

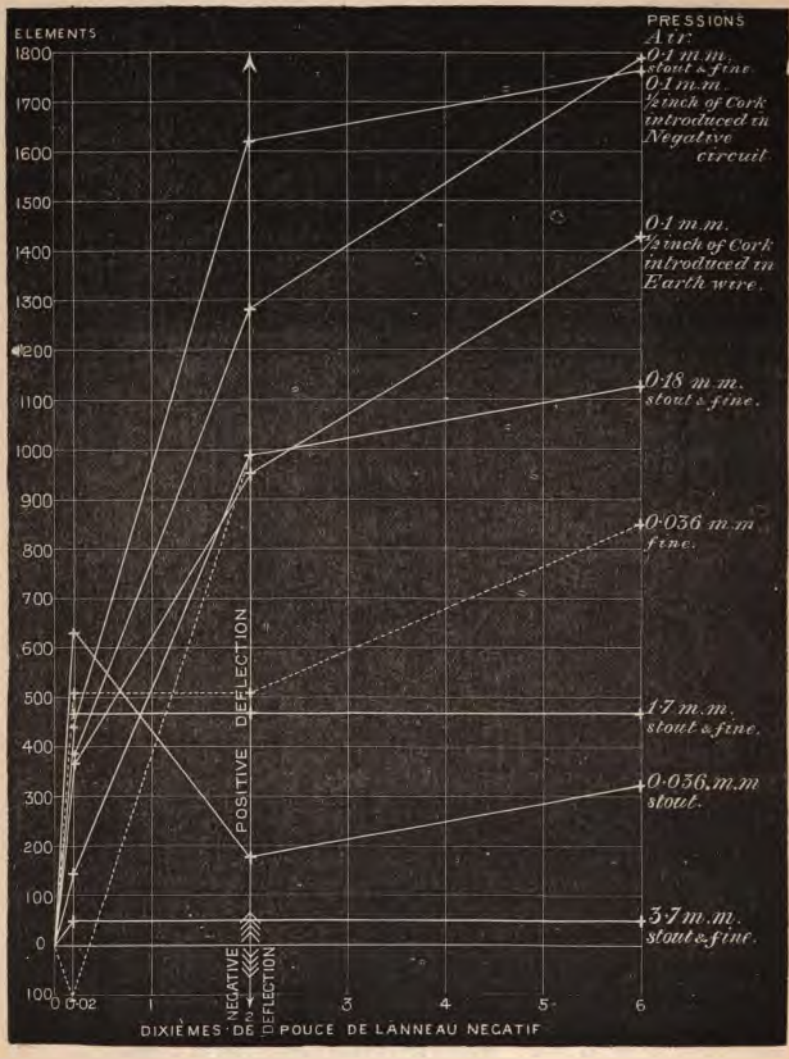
PRESSION $0^{mm},1$. PILE $2400^{él}$. DISPOSITION I. — POTENTIEL, ÉLÉMENTS.				
Tube.	N° 3.	N° 2.	N° 1.	Anneau.
1179 +	1420 +	955 +	367 +	0

Après l'introduction du bouchon dans le circuit :

PRESSION $0^{mm},1$. PILE $2400^{él}$. DISPOSITION II. — POTENTIEL, ÉLÉMENTS.				
Tube.	N° 3.	N° 2.	N° 1.	Anneau.
2400	1763	1616	441	2400

La courbe (*fig.* 27) représente ces résultats.

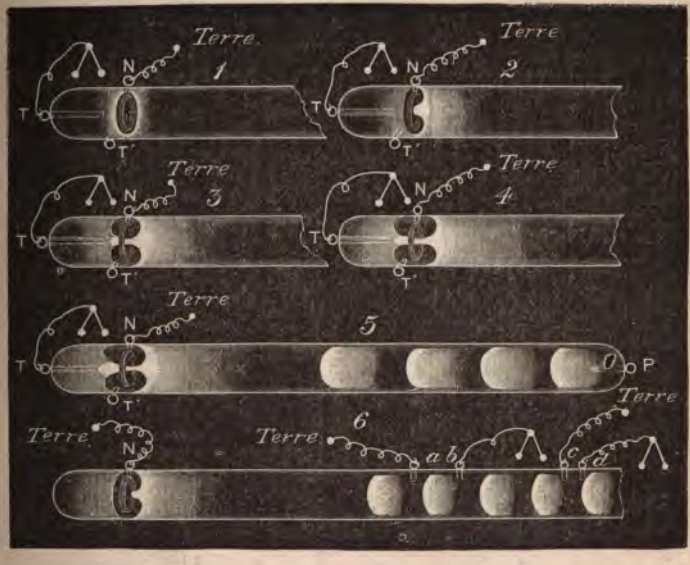
Fig. 27.



Potentiel au centre et à la périphérie d'une électrode négative en anneau.

Toutes les personnes qui sont familiarisées avec l'apparence des décharges stratifiées ont probablement remarqué que, quand l'électrode négative est en anneau, un pinceau de lumière s'en approche, au fur et à mesure que le vide augmente, et finit par traverser l'anneau, comme on le voit dans la *fig.* 28.

Fig. 28.



Ce pinceau lumineux accuse visiblement une action énergique à travers les molécules gazeuses qui le constituent, et il a paru intéressant de vérifier son état électrique. Nous avons préparé pour cet objet spécial un tube, n° 363, avec un fil entouré d'un petit tube de verre, excepté à son extrémité; ce fil se trouvait dans l'axe du tube et se projetait jusqu'à une distance de $0^{m},0095$ du plan de l'anneau, qui était rendu négatif.

Les dimensions du tube sont : longueur, $39^{cm},3$, diamètre $4^{cm},44$, distance entre les électrodes $30^{cm},5$.

Nous employons une pile de 3600 éléments; l'électrode, sous forme de pointe, était reliée au pôle positif; l'anneau et le pôle négatif de la pile étaient tous deux reliés à la terre.

Le gaz employé était de l'acide carbonique. Nous avons trouvé que le potentiel total de la pile était de 313 divisions de l'électromètre, que celui du fil axial à un certain degré d'épuisement était de 142 divisions, ce qui correspond à 1633 éléments.

Nous avons poussé l'épuisement plus loin, et il a fallu alors 6000 éléments pour produire une décharge. Nous avons trouvé que le potentiel du tube équivalait à 2523 éléments, et que le fil T équivalait à 2535 éléments, c'est-à-dire qu'il était pratiquement le même que celui du tube. Nous avons fait une autre série d'expériences avec le même tube, en poussant le vide de plus en plus loin : au fur et à mesure que le vide s'avançait, les apparences lumineuses se modifiaient à l'anneau négatif. Ces apparences sont représentées *fig.* 28, n°s 1, 2, 3, 4, 5, dans laquelle le fil T est relié à l'électromètre.

		Divisions.		Rapport au potentiel du tube = 1.
1.	Fil de dérivation,	T	potentiel	$\frac{48}{92} = 0,52$
	»	Tube	»	
1.	Vide poussé plus loin, T	»		$\frac{57}{95} = 0,60$
	»	Tube	»	
2.	»	T	»	$\frac{118}{136} = 0,87$
	»	Tube	»	
2.	Vide poussé plus loin,	T	»	$\frac{134}{144} = 0,93$
	»	Tube	»	
3.	»	T	»	$\frac{143}{158} = 0,90$
	»	Tube	»	
4.	»	T	»	$\frac{170}{181} = 0,94$
	»	Tube	»	
5.	»	T	»	$\frac{163}{173} = 0,95$
	»	Tube	»	

Il est évident que, au fur et à mesure que le vide augmente et que le faisceau lumineux se développe davantage, le potentiel du fil T augmente jusqu'à être égal ou à peu près à celui du tube entier.

Il n'était pas possible de déterminer dans le tube 363 le potentiel à l'extérieur de l'anneau négatif, dans les mêmes conditions que pour le centre : nous avons donc fait un autre tube, n° 364, dans lequel un fil T était dirigé suivant l'axe à $0^{cm},63$ du plan de l'anneau, et un autre T′ à $0^{cm},38$ de sa périphérie. Le tube a $34^{cm},3$ de longueur, $4^{cm},44$ de diamètre et $24^{cm},1$ entre les électrodes; il contenait de l'acide carbonique.

Quand nous avons employé de l'acide carbonique, le potentiel du tube était de 742 éléments; le potentiel du fil axial T était alors de 158 éléments, tandis que celui du fil extérieur T′ était seulement de 40 éléments, de sorte que le potentiel du fil central T était $\frac{158}{40} = 3,9$ fois celui du fil extérieur T′. Les potentiels rapportés à celui du tube entier pris pour 1 étaient de 0,21 pour T et de 0,054 pour T′.

Potentiel à travers un espace obscur et une strate.

A la suggestion du professeur Stokes, nous avons fait des expériences pour déterminer le potentiel à travers un espace obscur, ainsi qu'à travers une strate. Nous avons fait construire plusieurs tubes pour cet usage. L'expérience est extrêmement difficile pour diverses raisons. D'abord il est difficile de faire en sorte qu'une strate ou qu'un espace obscur se trouve exactement entre deux fils. Il est vrai que cette coïncidence peut être fréquemment obtenue, même entre le même couple de fils, lorsqu'il y a un mouvement en avant constant et lent des strates, si l'on abandonne la pile pendant un certain temps et que l'on chauffe le tube graduellement; néanmoins il faut une

grande dextérité pour saisir le moment précis d'établir le contact avec l'électromètre. Une partie des difficultés peut être inhérente à la nature de la décharge elle-même qui, si elle est une pulsation d'un ordre très élevé, peut être rencontrée à différentes phases au moment du contact.

Le n° 361 contient de l'acide carbonique; il a $82^{cm},5$ de long et $4^{cm},44$ de diamètre; il porte deux électrodes; l'une en pointe, l'autre en anneau, distantes de $71^{cm},74$; nous avons scellé deux fils recouverts de verre; le n° 1 à $29^{cm},84$ du plan de l'anneau qui était rendu négatif; et le n° 2 à $32^{cm},38$. La position convenable des fils était déterminée par celle des strates dans un essai préliminaire.

La pile employée avait 3600 éléments; le pôle négatif et l'électrode en anneaux étaient reliés à la terre.

Nous avons trouvé que le potentiel du tube était de 1 945 éléments.

Lorsque l'électromètre fut relié au :

	Éléments
N° 1, touchant au côté convexe d'une strate, le potentiel fut de	1862
N° 2, touchant au côté concave d'une strate, le potentiel fut de	
A une autre pression le potentiel du tube fut..	1784
N° 1, touchant à un espace sombre.....	1339
N° 2, touchant à un espace sombre.....	
N° 1, touchant au côté concave d'une strate.....	1398
N° 2, touchant au côté convexe d'une strate.....	

Ainsi, quand un fil touchait soit le côté convexe, soit le côté concave d'une strate, soit l'un ou l'autre côté d'un espace obscur, le potentiel était le même et se rapprochait beaucoup de celui du tube, déterminé à l'électrode positive.

Avec le même tube, lorsque les deux pointes étaient à califourchon sur une pointe ou sur une strate, l'une des

pointes, le n° 2, étant reliée à l'électromètre et l'autre, le n° 1, à la terre, les indications différaient. Espace = 1.

	Éléments.	Strate.
Avec une strate interposée, potentiel.....	282	1,32
Avec un espace sombre interposé, potentiel.	215	

Une autre série a donné :

	Éléments.	Strate.
Avec une strate interposée, potentiel.....	87	1,19
Avec un espace sombre interposé, potentiel.	73	

Une autre série a donné un résultat inverse, c'est-à-dire un plus grand potentiel quand un espace obscur était interposé ; mais il est possible que la communication avec l'électromètre n'ait pas été faite précisément au moment convenable.

	Éléments.	Strates.
Espace.....	102	1,05
Strate	79	

Si l'on prend la moyenne de plusieurs autres séries, l'ensemble des résultats indique que le potentiel est à son maximum quand il y a une strate interposée : par exemple, quand on a :

	Strate.	Espace.
	1,243.....	1
	1,327.....	1
	1,081.....	1
Moyenne.	1,243.....	1

Nous avons fait une série d'expériences avec le tube n° 362, contenant de l'hydrogène ; nous nous sommes servis d'une pile de 3600 éléments, au moyen de laquelle nous avons fait passer un courant de $0^{amp},04686$ à travers ce tube.

Ce tube a quatre fils a, b, c, d, comme on le voit *fig.* 28,6; mais nous n'avons employé que deux de ces fils, c et d, écartés de $2^{cm},54$; nous avons fait en sorte qu'une strate

ou un espace obscur se trouvât entre eux. Nous avons relié le pôle positif à l'électrode en forme de pointe, et le pôle négatif à l'anneau qui a aussi été relié à la terre. Voici les résultats :

	Divisions.	Éléments.	Espace.	Éléments.
Potentiel du tube.....	192	1443		
			div	
Potentiel de la strate....	111		98	
»	137		59	
»	84		115	
»	132		78	
»	133		115	
»	129		69	
»	74		72	
»	146		69	
»	102		141	
»	132		142	
Moyenne....	118	887	96	722

On peut prendre ces nombres comme représentant complètement toute la série des observations.

$\frac{118}{96} = 1,229$, ce qui concorde bien avec le rapport indiqué comme celui qui existe entre le potentiel d'une strate et celui d'un espace = 1. Nous pensons que l'on peut parfaitement admettre que le potentiel est réellement plus grand quand une strate est à califourchon que quand c'est un espace obscur.

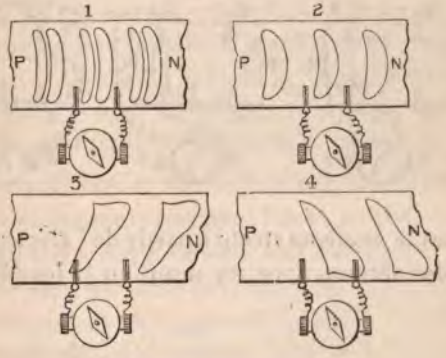
Remous dans une décharge électrique à travers un tube à vide.

En essayant la décharge entre deux fils de dérivation distants de $1^{cm},6$ avec un galvanomètre Thomson, nous avons trouvé que le courant allait quelquefois dans un sens opposé à celui du courant principal. Pour fixer ce phénomène avec certitude dans notre esprit, nous avons envoyé le courant d'abord à travers un fil de platine de $66^{cm},04$ de long et

$0^{cm},005$ de diamètre, tandis que les fils d'un galvanomètre Thomson étaient reliés à $1^{cm},27$ de distance au milieu du fil : la déviation du galvanomètre à droite a montré que le courant marchait, dans cette fraction du fil, dans la même direction que dans le fil entier. Nous avons remplacé le fil fin par un fil non métallique humide : même effet. Cependant, lorsque nous avons employé un tube à vide, nous avons fréquemment obtenu les indices d'un courant en sens contraire.

Avec le tube n° 365 de $55^{cm},25$ de long et avec 3600 éléments, nous avons obtenu une série de onze belles doubles strates, comme celles de la *Pl. XVI*, *fig.* 3, IIIe Partie;

Fig. 29.



ces couples, représentés *fig.* 29, 1, étaient parfaitement stables. Après avoir relié au galvanomètre Thomson deux fils de dérivation dont la distance au pôle positif était de $24^{cm},8$ et de $25^{cm},4$ et qui embrassaient la septième paire de strates, nous avons obtenu les nombres suivants :

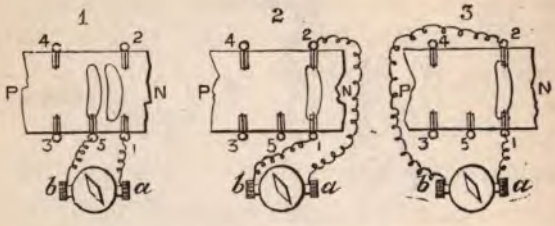
---

(1) La constante de ce galvanomètre, l'aimant de contrôle placé comme dans les expériences suivantes, est $C \frac{1 \text{ volt}}{1 \text{ mégohm}} = 2136$ divisions; donc un volt traversant 2136 ohms $\times 10^6 = 1$ division. Le multiplicateur pour le *shunt* au $\frac{1}{9}$ de $= 9,92$; pour le shunt au $\frac{1}{100}$, il est $= 995,3$.

	Avec $\frac{1}{9}$ de shunt.	Sans shunt.
A gauche.....	50—	496—
A droite.....	56+	559+
A gauche.....	50—	496—
»	30—	298—
»	140—	1389—
A droite.....	143+	1419+

En introduisant dans le courant une résistance de 500000 ohms, nous avons obtenu un système de 19 strates-œillet comme celles de la *Pl. XVI, fig.* 4, IIIe Partie; elles sont représentées (*fig.* 30, 2). Les fils de dérivation em-

Fig. 30.



brassaient la onzième strate à partir de l'électrode positive; nous avons obtenu, avec un shunt au $\frac{1}{9}$, les déviations suivantes :

	Avec un shunt au $\frac{1}{9}$.	Sans shunt.
A gauche.....	180—	1785—
A droite.	170+	1686+
»	70+	694+
A gauche.....	204—	2023— (1)
A droite.....	110+	1091+
»	140+	1386+
»	130+	1289+
»	30+	297+
»	15+	149+
A gauche.....	20—	198—

(1) Ce qui est à peu près égal à un volt à travers un mégohm.

La déviation à travers le fil était de 162 divisions avec le shunt au $\frac{1}{999}$; sans shunt, elle était $161200 = \frac{75^{\text{volts}},5}{1\text{mégohm}}$ à la droite.

Avec le tube n° 362, de l'hydrogène et une pile de 2400 éléments, les strates formaient des langues comme dans la deuxième Partie (*Pl. XV, fig.* 11). Nous avons relié à un galvanomètre Thomson deux pointes de touche, distantes de $2^{\text{cm}},54$. Nous avons observé qu'il y avait une forte déflexion à gauche (la déviation par un fil étant à droite) quand la base d'une strate touchait le fil le plus près possible de l'électrode positive et que la pointe de ces strates était dirigée vers l'électrode négative, mais se relevait au-dessus de cette dernière vers le diamètre opposé du tube (*fig.* 29, 4). Quand le bout de la langue était dans une direction opposée, de manière à toucher le fil près de l'électrode négative, et que la base de la langue était tournée vers l'autre côté du tube au-dessus du fil près de l'électrode positive (*fig.* 29, 4), alors la déviation était en sens contraire (c'est-à-dire, la même que celle produite par un fil). Lorsque les langues croisaient l'axe du tube à peu près à angle droit, alors se produisait une oscillation de l'aiguille d'abord dans un sens, puis dans un autre, selon que les strates changeaient légèrement de position relativement à la direction de la pointe et de la base de la langue.

Voici ce qu'on a lu quand il n'y avait pas de shunt :

140	gauche	—
20	droite	+
15	gauche	—
210	droite	+
200	»	+
165	»	+
150	»	+
210	gauche	—

Quelquefois, lorsqu'il y avait déviation dans la même

direction que le courant produit à travers un fil et que cette déviation était arrivée à son maximum, alors l'aiguille se mettait à osciller légèrement; elle se mouvait de 20 divisions environ en arrière et en avant, la déviation totale étant de 290 divisions : ce qui représentait 0,068 de la déviation totale.

Nous avons fait un autre tube pour reconnaître s'il y a un courant à angle droit avec la colonne de gaz : c'est le n° 366, de $54^{cm},61$ de long et de $4^{cm},1$ de diamètre, dans lequel sont scellés cinq fils n°s 1, 2, 3, 4, 5. Le n° 3 est à 14^{cm} de l'électrode positive. Les n°s 3, 5, 1 se trouvent tous sur une même ligne longitudinale et d'un même côté du tube; les n°s 4 et 2 sont en ligne sur le côté opposé; le n° 4 est diamétralement opposé au n° 3; le numéro 2 diamétralement opposé au n° 1. Le tube avec ses fils est représenté (*fig.* 30, 1, 2, 3); les fils opposés du galvanomètre sont *a* et *b*.

Le tube contenait de l'hydrogène et nous avons employé 2400 éléments.

Le galvanomètre fut d'abord relié aux deux fils en direction longitudinale : le fil *b* du galvanomètre au fil 5; le fil *a* du galvanomètre, au fil 1, les fils du tube étant, pendant ce temps, à califourchon sur une strate et sur un espace obscur. Les déviations se produisirent à droite et en voici les valeurs :

Avec shunt au $\frac{1}{9}$.	Sans shunt.
202 + ...	2004 +
117 + ...	1161 +
62 + ...	615 +
37 + ...	367 +
22 + ...	218 +
2 + ...	20 +
82 + ...	813 +
102 + ...	1012 +
132 + ...	1309 +

Nous avons alors renversé les fils du galvanomètre en reliant *a* à 5 et *b* à 1. La déviation fut alors à gauche; mais, la communication ayant été renversée, le signe fut le même que précédemment.

Avec shunt au $\frac{1}{5}$.	Sans shunt.
98 + ...	972 +
68 + ...	674 +
83 + ...	823 +
68 + ...	675 +
58 + ...	575 +
48 + ...	476 +
38 + ...	377 +
118 + ...	1170 +

Toutes ces déviations sont dans le même sens que si le courant marchait à travers un fil.

Nous avons ensuite relié les fils du galvanomètre *b* avec 1, *a* avec 2. Ces fils étant diamétralement opposés touchaient une même strate aux extrémités opposées de son diamètre. Voici ce que l'on a lu :

	Avec shunt au $\frac{1}{5}$.	Sans shunt.	Le courant allait de
A gauche	3 —	30 —	1 à 2
»	8 —	79 —	Id.

Les fils furent alors renversés : *a* fut relié à 1 et *b* à 2. Voici ce qu'on observa :

	Avec shunt au $\frac{1}{5}$.	Sans shunt.	Le courant allait de
A droite	12 + ...	119 +	1 à 2
»	2 + ...	20 +	»
A gauche	8 —	79 —	2 à 1
»	3 —	30 —	»
»	0	0	»

Il est donc évident qu'à travers un diamètre du tube il y a un courant parfois dans un sens, parfois dans un sens contraire, comme si le mouvement des molécules transportant la décharge était épicycloïdal. Pour établir une comparaison, nous avons pris une plaque d'étain de $36^{cm},8$ de long et de 14^{cm} de large, à bout circulaire; à chaque bout nous avons soudé une attache; deux autres attaches furent soudées à travers le diamètre central. Nous avons déterminé la direction du courant lorsque les pôles de la pile furent reliés aux deux bouts de la plaque et que les fils opposés du galvanomètre furent reliés de la même façon. Alors les deux attaches placées à travers le diamètre central furent reliées alternativement avec les bouts opposés du galvanomètre; mais il ne se produisit pas de déviations, même sans shunt.

Un des principaux objets des expériences relatées dans ce Mémoire était d'essayer de découvrir quelques-uns des secrets de la décharge électrique à travers le gaz. Sans doute il faudra faire encore bien d'autres efforts avant de pouvoir établir une théorie qui rende compte de quelques-uns des phénomènes présentés par cette décharge; néanmoins tout pas en avant, quelque petit qu'il soit, nous rapproche du but. Quant à nous, nous devons nous considérer comme bien payés de nos peines si nous nous sommes, si peu que ce soit, avancés.

Nos recherches ont fait voir, croyons-nous, que le transport de l'électricité dans les gaz se fait toujours par de la matière pondérable et non par ce qu'on appelle l'*éther;* bien plus, que la décharge dans un tube à vide présente des remous, et que peut-être ces remous se rattachent à la production des strates. La forme de ces dernières dépendrait de la nature du remous. Ces résultats rappellent les phénomènes figurés dans la troisième Partie, *Pl. VIII, fig.* 34. On y voit un remous de strates à travers de petits trous dans un tube limitant la décharge principale.

Il nous est bien agréable de remercier le professeur Stokes pour ses précieuses suggestions, ainsi que pour les conseils qu'il nous a prodigués dans le cours de ces recherches; notre préparateur principal, M. James Fram, nous a prêté un concours habile et dévoué; nous n'oublions pas, non plus, les excellents services de notre second préparateur, M. Ernest Davis. M. H. Reynolds a, comme dans les occasions précédentes, pris les photographies avec son adresse habituelle.

POST-SCRIPTUM

(juillet 1883).

Notre pile consiste maintenant en 15 000 éléments, tous de la forme dans laquelle le chlorure d'argent est fondu en baguettes sur un fil d'argent aplati (1). A l'occasion d'une conférence faite par l'un de nous à l'Institution Royale, le 21 janvier 1881, nous avons employé 14 400 éléments, les uns ayant le chlorure sous forme de baguettes, les autres sous forme de poudre; la longueur de l'étincelle fournie par ce nombre d'éléments était, entre des pointes paraboloïdales, de $0^{pouce},7$ ($17^{mm},8$); entre une pointe et un disque, elle était de $0^{pouce},62$ ($15^{mm},7$). On se rappellera que, dans la première Partie de nos recherches (2), nous avons, avec 11000 éléments, obtenu entre deux pointes une étincelle de $0^{m},0157$ de long, et entre une pointe et un disque une étincelle de $0^{m},0109$. Il ne semble donc pas que la loi suivant laquelle la longueur de l'étincelle est proportionnelle au carré du nombre d'éléments soit valable au delà d'un certain nombre; toutefois la différence en moins peut tenir en partie au défaut de l'isolement, se produisant au fur et

---

(1) *Philosophical Transactions*, Ire Partie, t. CLXIX, 1878, p. 109.
(2) *Ibid.*, p. 118.

à mesure que le potentiel augmente :

$$\frac{14400^2 \times 0^{\text{pouce}},62}{11000^2} = 1^{\text{pouce}},060\ (27^{\text{mm}}),$$

$$\frac{14400^2 \times 0^{\text{pouce}},47}{11000^2} = 0^{\text{pouce}},806\ (20^{\text{mm}}).$$

Depuis que la pile a été enlevée de l'Institution royale, nous n'avons pas chargé la totalité des éléments, car les expériences auxquelles nous nous sommes livrés n'exigeaient pas plus de 11 000 éléments.

Nous avons récemment (10 mai-4 juillet) répété les expériences relatives à la polarisation des électrodes quand une décharge a lieu dans des gaz, et nous avons obtenu les mêmes résultats que ceux que nous avons déjà décrits (1) : ils confirment donc l'opinion (2) que nous avons déjà exprimée, selon laquelle le petit courant qu'on observe lorsque les électrodes d'un tube à vide (dans lequel une décharge a eu lieu) sont détachées de la pile et reliées instantanément à un galvanomètre est dû seulement à une charge statique et non à une *polarisation chimique*.

SECOND POST-SCRIPTUM

(6 décembre 1883).

DISTANCE EXPLOSIVE.

Dans un précédent *post-scriptum* à la quatrième Partie de nos recherches, nous avons dit que, avec 14400 éléments (le chlorure étant sous forme de baguettes dans les uns, sous forme pulvérulente dans les autres), la longueur de l'étincelle étant de $17^{\text{mm}},8$ entre des pointes paraboloïdales et de

(1) *Proceedings of the Royal Society*, n° 205, 1880, p. 563-572.
(2) *Ibid.*, p. 570.

$15^{mm},7$ entre une pointe et un disque, nous en avons conclu qu'au delà d'un certain nombre d'éléments on ne peut plus admettre la loi d'après laquelle la longueur de l'étincelle est proportionnelle au carré du nombre des éléments.

Ces résultats ont été obtenus à l'Institution Royale. Depuis que nous avions transporté la pile à notre laboratoire, jusqu'à la date du *post-scriptum* à la quatrième Partie de nos recherches, nous n'avions pas chargé la totalité de cette pile. Récemment toutefois, nous avons réorganisé la pile en grattant les baguettes de zinc (1) des éléments déjà chargés, et nous avons ajouté des éléments nouvellement fabriqués; nous avons ainsi porté le total à 15 000 éléments; dans tous le chlorure était sous forme de baguette.

Après avoir bien apprêté les 15 000 éléments, nous avons pensé qu'il serait désirable de faire de nouvelles déterminations de la distance explosive entre deux disques très légèrement convexes, une pointe et un disque, et deux pointes paraboloïdales, en accroissant le potentiel par 1000 éléments à la fois. Les pointes paraboloïdales ont $3^{mm},175$ de diamètre et $9^{mm},525$ de longueur. Dans le cas d'une pointe et d'un disque, la pointe ressemblait à une de celles employées dans le cas de deux pointes, et le disque avait $3^{cm},334$ de diamètre. Les deux plans employés avaient $3^{cm},334$ de diamètre.

Comme les pointes, et particulièrement la pointe négative, sont déformées à chaque décharge, nous prenons la précaution de les retoucher après chaque décharge, dans la forme-outil, vissée au mandrin du tour et mentionnée dans la première Partie de nos recherches (2); nous les ramenons ainsi à une véritable forme paraboloïdale.

---

(1) Nous sommes actuellement en train de faire des expériences pour empêcher le dépôt d'oxychlorure de zinc sur les baguettes de zinc, en recouvrant d'huile de paraffine le liquide avec lequel on charge la pile.

(2) *Philosophical Transactions*, Ire Partie, t. CLXIX, p. 79.

Voici les résultats que nous avons obtenus :

TABLEAU I.

Entre deux disques.

Éléments.	Distance explosive. cm
12000	0,3759
13000	0,4191
14000	0,4597
15000	0,5029

TABLEAU II.

Une pointe et un disque.

Éléments.	Distance explosive. cm
1000	0,0140
2000	0,0610
3000	0,1524
4000	0,2413
5000	0,4318
6000	0,5842
7000	0,7039
8000	0,8762
9000	0,9906
10000	1,1023
11000	1,2141
12000	1,3208
13000	1,4427
14000	1,5468
15000	1,6713

TABLEAU III.

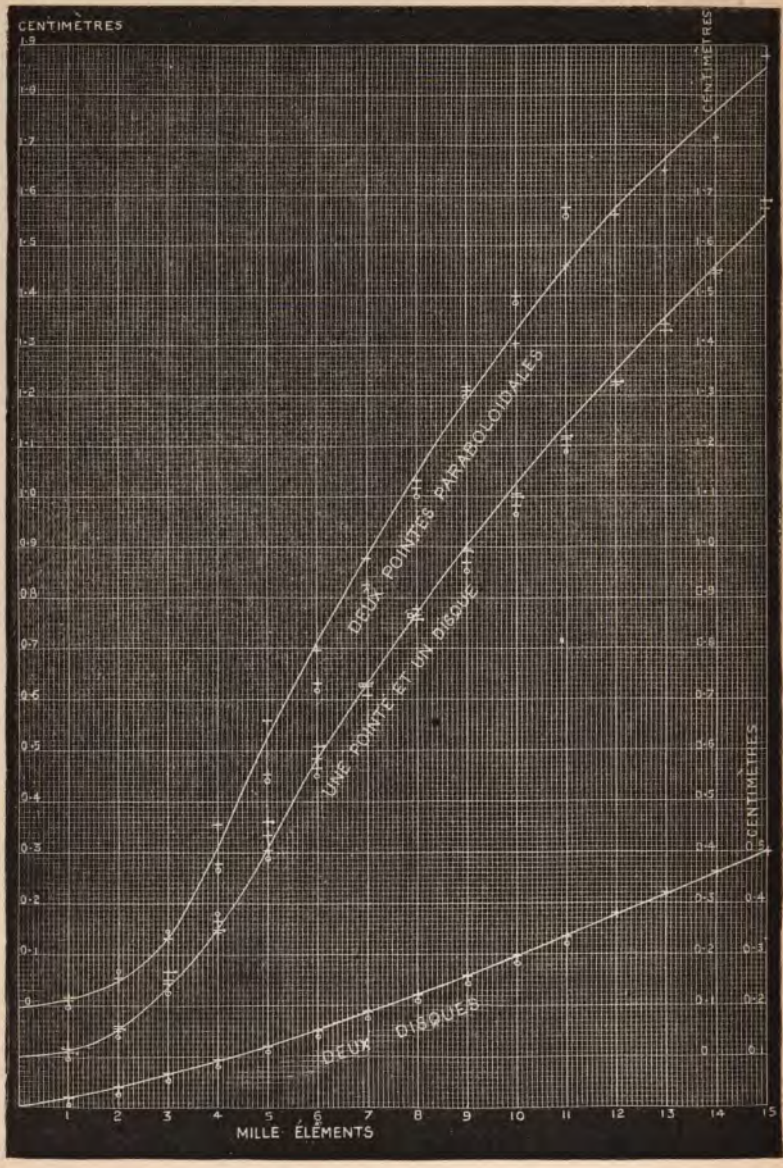
Deux pointes.

Éléments.	Distance explosive.
	em
1000.....	0,0178
2000.....	0,0508
3000.....	0,1320
4000.....	0,3555
5000.....	0,5588
6000.....	0,6934
7000.....	0,8762
8000.....	1,0290
9000.....	1,2192
10000.....	1,3030
11000.....	1,4605
12000.....	1,5595
13000.....	1,6490
14000.....	1,7144
15000.....	1,8800

Ces divers résultats sont consignés dans le graphique (*fig.* 31); les différentes séries sont distinguées par des croix pleines ou par des croix avec un point. Nous avons ajouté d'autres résultats, déjà publiés d'après des expériences antérieures; ces derniers sont signalés par un cercle sur une des parties de la croix. Les croix pour deux disques, jusqu'à 11 000 inclusivement, sont empruntées à la Table de la troisième Partie de nos recherches (1); les croix pour le point et le disque, au Tableau XI de la première Partie, p. 84, et au Tableau de la même Partie,

(1) *Philosophical Transactions*, Ire Partie, t. CLXXI, p. 241.
(2) *Ibid.*, t. CLXIX.

Fig. 31.


CENTIMÈTRES
DEUX POINTES PARABOLOÏDALES
UNE POINTE ET UN DISQUE
DEUX DISQUES
MILLE ÉLÉMENTS

p. 116; les croix pour deux pointes, au Tableau XIII*a*, courbe XV *a*, p. 86, et au Tableau, p. 118, de la première Partie de nos recherches.

Par le moyen des observations absolues, nous avons tracé des courbes comme sur le graphique, pour représenter la moyenne des expériences dans les Tableaux I, II et III, figurées sur le graphique par des croix pleines (sans cercle). De ces courbes ont été déduits les nombres donnés dans les Tableaux IV, V et VI en unités G.G.S.

TABLEAU IV.

Deux disques.

F. E. M. en volts.	DISTANCE explosive en centimètres.	DIFFÉRENCE de potentiel par centimètre. Volts.	INTENSITÉ DE LA FORCE électro-magnétique.	INTENSITÉ DE LA FORCE électro-statique.
1000	0,0205	48770	$4,88 \times 10^{12}$	163
2000	0,0430	46500	4,65 »	155
3000	0,0660	45450	4,55 »	152
4000	0,0914	43770	4,38 »	146
5000	0,1176	42510	4,25 »	142
6000	0,1473	40740	4,07 »	136
7000	0,1800	38890	3,89 »	130
8000	0,2146	37280	3,73 »	124
9000	0,2495	36070	3,61 »	120
10000	0,2863	34920	3,49 »	116
11000	0,3245	33900	3,39 »	113
12000	0,3566	33650	3,37 »	112
13000	0,4068	31957	3,20 »	107
14000	0,4463	31369	3,14 »	105
15000	0,4882	30725	3,07 »	102
15450	0,5029	30722	3,07 »	102

Tableau V.

Une pointe paraboloïdale et un disque.

F. E. M. en volts.	DISTANCE explosive en centimètres.	DIFFÉRENCE de potentiel par centimètre. Volts.	INTENSITÉ DE LA FORCE	
			électro-magnétique.	électro-statique.
1000	0,0123	81103	$8,11 \times 10^{12}$	270
2000	0,0567	35274	3,53 »	118
3000	0,1379	21755	2,18 »	73
4000	0,2447	16347	1,63 »	54
5000	0,4029	12410	1,24 »	41
6000	0,5631	10655	1,07 »	36
7000	0,7039	9945	0,99 »	33
8000	0,8447	9471	0,95 »	32
9000	0,9709	9270	0,93 »	31
10000	1,0874	9196	0,92 »	31
11000	1,1990	9174	0,92 »	31
12000	1,3058	9190	0,92 »	31
13000	1,4078	9234	0,92 »	31
14000	1,5145	9244	0,92 »	31
15000	1,6116	9307	0,93 »	31
15450	1,6600	9307	0,93 »	31

Tableau VI.

Deux pointes paraboloïdales.

F. E. M. en volts.	DISTANCE explosive en centimètres.	DIFFÉRENCE de potentiel par centimètre. Volts.	INTENSITÉ DE LA FORCE	
			électro-magnétique.	électro-statique.
1000	0,0173	57866	$5,79 \times 10^{12}$	193
2000	0,0493	40568	4,06 »	135
3000	0,1282	23409	2,34 »	78
4000	0,3078	12996	1,30 »	43
5000	0,5107	9790	0,98 »	33
6000	0,6845	8766	0,88 »	29
7000	0,8496	8239	0,82 »	27
8000	1,0117	7908	0,79 »	26
9000	1,1602	7757	0,78 »	26
10000	1,2913	7744	0,77 »	26
11000	1,3130	7785	0,78 »	26
12000	1,5243	7873	0,79 »	26
13000	1,6271	7990	0,80 »	27
14000	1,7146	8165	0,82 »	27
15000	1,7961	8351	0,84 »	28
15450	1,8500	8351	0,84 »	28

A l'inspection du graphique, dessiné à une échelle réduite d'après les courbes primitives, on reconnaît que la courbe pour des surfaces approximativement planes (légèrement convexes, pour que les centres soient aussi proéminents que possible) est continuellement convexe, tandis que la courbe pour une pointe et un disque et la courbe pour deux points ne sont concaves que sur une certaine distance, puis retournent et deviennent concaves. Bien plus, on s'aperçoit que l'intensité de force par centimètre décroît continuellement jusqu'à 15450 volts dans le cas des plans; mais que dans le cas d'une pointe et d'un disque, et aussi dans le cas de deux pointes, le décroissement s'arrête dès qu'un certain potentiel a été atteint, et se remet

ensuite à croître pour devenir une quantité approximativement constante. Entre une pointe et un disque, le potentiel par centimètre à 9000 volts et au delà est très approximativement 9200; par conséquent, si la loi persiste, il faudrait 92000 volts pour produire une étincelle de 1^{dm} de long, 920000 (1) pour une étincelle de 1^{m}; il faudrait 920000000 de volts pour un éclair de 1000^{m}, mais ce potentiel serait réduit par la diminution de la pression atmosphérique à la hauteur de 1000^{m}, savoir, $607^{mm},4$ (799210 M) ou une pression moyenne de $713^{mm},8$ (939211M) entre 1000^{m} et la terre. Si l'on prend la pression moyenne de 939211M, il faudrait 864000000 de volts pour produire une décharge entre un nuage situé à 1000^{m} de hauteur et la terre, ce nuage étant considéré comme une pointe.

Il est extrêmement difficile de s'expliquer comment un nuage peut se charger à un aussi énorme potentiel, à moins que les molécules chargées ne se fassent contre-poids réciproquement (comme on peut le concevoir pour les molécules d'une strate dans un tube à vide), jusqu'à ce qu'une cause perturbatrice vienne à faire cesser l'équilibre, et alors la totalité des molécules se déchargerait dans une seule direction avec son potentiel collectif.

Nous pouvons ajouter que moins de 15000 éléments n'auraient pas suffi à mettre en évidence le fait que l'intensité de la force pour produire une décharge entre une pointe et un disque ou entre deux pointes devient constante lorsqu'on a atteint 9000 à 11000 éléments.

---

(1) Pour produire une étincelle entre une pointe et un disque employés, par exemple, comme déchargeurs d'une bobine d'induction, il faudrait,

Par longueur de	F. E. M. volts
1 pouce	23367
1 pied	280400
1 yard	841230

SUR LES ESSENCES ET HUILES DE RÉSINE;

PAR M. ADOLPHE RENARD.

Les essences et huiles de résine sont obtenues par la distillation, dans de grands alambics en fonte, du brai ou colophane, soit seul, soit additionné de $\frac{1}{100}$ environ de chaux vive. On recueille d'abord des produits assez volatils, connus sous le nom d'*essence de résine*, dont la proportion est toujours faible, puis des huiles, dont le point d'ébullition est situé au delà de 300°. Pendant tout le temps de la distillation, il se dégage en abondance des gaz combustibles riches en hydrogène. Les essences de résine sur lesquelles ont porté mes recherches m'ont été fournies par M. Durou, de Mont-de-Marsan, qui a bien voulu, avant de me les faire parvenir, les soumettre à une première rectification jusqu'à 360° environ, de façon à les débarrasser des huiles lourdes avec lesquelles elles sont toujours mélangées.

Ces essences ont une composition très complexe; elles sont colorées en brun foncé; leur densité est d'environ 0,835; elles sont formées en grande partie d'hydrocarbures et de petites quantités d'aldéhydes et d'acides de la série grasse.

Dans le Tableau suivant, nous indiquons les formules et le point d'ébullition des différentes substances que nous sommes parvenus à extraire de ces essences :

Hydrocarbures.

	Points d'ébullition.
Hydrure d'amyle C^5H^{12}.....	35-38
Amylène C^5H^{10}.....	35-40
Hydrure d'hexyle C^6H^{14}.....	64-66

	Points d'ébullition.
Hexylène C^6H^{12}	67-70
Hexahydrure de toluène C^7H^{14}	95-98
Heptène ou tétrahydrure de toluène C^7H^{12}	103-105
Toluene C^7H^8	111
Hexahydrure de xylène C^8H^{16}	120-123
Octène ou tétrahydrure de xylène C^8H^{14}	128-130
Xylène C^8H^{10}	136
Hexahydrure de cumène C^9H^{18}	147-150
Nonène ou tétrahydrure de cumène C^9H^{16}	155?
Cumène C^9H^{12}	151
Térébenthène $C^{10}H^{16}$	154-157
Térébenthène $C^{10}H^{16}$	171-173
Hexahydrure de cymène $C^{10}H^{20}$	171-173
Cymène (méthylpropylbenzine) $C^{10}H^{14}$	175-178
Méta-éthylpropylbenzine $C^{11}H^{16}$	193-195
Pas de produits en quantité appréciable	195-250
Dioctène $C^{16}H^{28}$	vers 260

Aldéhydes.

Aldéhyde isobutyrique	60-62
Aldéhyde valérique	96-98
Aldéhydes non étudiées	»

Acides.

Acide isobutyrique	153-155
Acide valérique	173-175
Acides non étudiés	»

ÉTUDE DES HYDROCARBURES CONTENUS DANS LES ESSENCES DE RÉSINE.

La première opération à faire subir à l'essence pour en isoler les différents hydrocarbures qu'elle renferme consiste à l'agiter avec de la lessive de soude qui s'empare des acides: elle éprouve ainsi un déchet d'environ 7 à 8

pour 100; on soutire la liqueur inférieure, puis on agite de nouveau l'essence avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, qui ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline formée par la combinaison des aldéhydes avec le bisulfite. On décante la partie surnageante, on la lave à l'eau et, après l'avoir fait digérer quelque temps sur du chlorure de calcium, on peut la soumettre à des distillations fractionnées. Ces distillations, qui ont dû être répétées un grand nombre de fois, ont été effectuées dans un appareil en cuivre muni d'un déflegmateur Le Bel et Henninger, dont on a fait varier le nombre de boules suivant la température observée.

Certains des hydrocarbures contenus dans l'essence ne s'y trouvant qu'en proportion assez minime, il faut, pour les isoler en quantité suffisante, opérer sur au moins 100^{lit} de produit brut de densité d'environ 0,835.

Carbures C^nH^{2n+2}.

On ne rencontre dans les essences de résine que deux hydrocarbures appartenant à cette série. On les obtient en soumettant à plusieurs reprises, les produits passant à la distillation avant 80°, à l'action de l'acide sulfurique ordinaire.

La portion inattaquable par cet acide est soumise à une première distillation pour éliminer les polymères résultant de l'action de l'acide sulfurique sur les carbures de la série C^nH^{2n}, et le produit distillé, lavé à la soude, séché sur du chlorure de calcium, est soumis à de nombreuses distillations fractionnées, dont la dernière doit être effectuée en présence d'un peu de sodium. On obtient ainsi deux hydrocarbures :

De l'*hydrure d'amyle* C^5H^{12} bouillant à 35°-38°, dont l'analyse a donné les résultats suivants :

		C^5H^{12} exige
C.....	83,3	83,33
H.....	16,4	16,67

Et de l'*hydrure d'hexyle* C^6H^{14}, bouillant à 64°-66°, qui paraît être de l'hydrure d'hexyle normal; son analyse a donné les résultats suivants :

		C^6H^{14} exige
C.....	83,5	83,72
H.....	16,1	16,28

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,99 (théorie 3,02).

Ces deux carbures partagent toutes les propriétés des carbures de la série saturée et présentent une grande résistance à l'action des divers agents chimiques.

Carbures C^nH^{2n}.

Si l'on en excepte les carbures $C^nH^{2n-6}H^6$ dont il sera question plus loin, cette série n'a, comme la précédente, que deux représentants dans l'essence de résine, l'amylène et l'hexylène. On les obtient en soumettant les produits qui distillent jusqu'à 80° ou 90° à de nombreuses distillations fractionnées, sans aucun traitement préalable à l'acide sulfurique. La proportion de ces deux carbures dans les essences de résine est minime, ce qu'il faut attribuer à leur volatilité, grâce à laquelle ils se trouvent entraînés en grande partie par les gaz qui se dégagent en abondance pendant la distillation de la colophane.

Amylène C^5H^{10}. — Il bout à 35°-40°. Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

		C^5H^{10} exige
C.....	85,4	85,71
H.....	14,4	14,29

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,53 (théorie

2,46). Abandonné quelques jours à la température ordinaire, en présence d'une solution saturée d'acide chlorhydrique, il se transforme partiellement en chlorure bouillant à 86°, tandis qu'une autre portion de carbure (environ la moitié) reste inaltérée, ce qui permet de conclure à la présence, dans le produit brut, d'un mélange d'amylène ordinaire et d'amylènes à chaîne continue. Traité par l'acide sulfurique ordinaire, il se polymérise, et, en soumettant à la distillation les produits résultant de cette réaction, on obtient une petite quantité d'hydrure d'amyle.

Hexylène C^6H^{12}. — Il bout à 67°-70°. Son analyse a donné les résultats suivants :

			C^6H^{12} exige
C.....	85,8	85,7	85,71
H.....	14,1	14,3	14,29

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,93 (théorie, 2,95).

Traité à 165°, en tube scellé, par de l'acide iodhydrique, il donne un iodure d'hexyle bouillant de 155°-175° qui, chauffé à 100° avec de l'acétate d'argent et de l'eau, régénère de l'hexylène en même temps qu'il se produit de l'acétate d'hexyle et quelques produits à point d'ébullition plus élevé, ce qui indique la présence de plusieurs hexylènes isomériques. Il s'unit vivement au brome pour donner un bibromure $C^6H^{12}Br^2$, sous forme d'un liquide rougeâtre, mobile, décomposable par la chaleur. Traité par l'acide sulfurique, il se polymérise, et, en soumettant à la distillation les produits de cette réaction, on en isole une petite quantité d'hydrure d'hexyle.

Carbures $C^nH^{2n-6}H^6$.

Ces carbures sont des isomères des carbures éthyléniques C^nH^{2n}. Leur résistance très grande à l'action des

divers agents chimiques doit les faire considérer comme des carbures saturés dérivant des carbures benzéniques par fixation sur ces derniers de six atomes d'hydrogène, d'où leur formule générale $C^nH^{2n-6}H^6$.

Ces carbures sont évidemment identiques à ceux extraits par MM. Bilstein et Kurbatow et MM. Schützenberger et Ionine des pétroles du Caucase et auxquels ces derniers ont donné le nom de *carbures paraffèniques* ou *paraffènes*. On ne les rencontre, dans les essences de résine, que dans les produits passant à la distillation de 90° à 180°. Le premier terme, l'hexahydrure de benzine C^6H^{12}, fait défaut.

Pour les obtenir, on soumet les portions d'essence brute, recueillies entre les limites de température indiquées précédemment, à l'action de l'acide sulfurique ordinaire, en ayant soin de n'opérer à la fois que sur 1^{lit} d'essence et de n'ajouter l'acide que peu à peu, afin d'éviter un trop grand échauffement de la masse. Lorsque la quantité d'acide ajouté est environ égale à la moitié du volume de l'essence, on décante la partie surnageante, on la rectifie pour éliminer les produits polymérisés, et l'on continue les traitements à l'acide jusqu'à ce que l'action de ce dernier soit complètement nulle et ne détermine plus aucune élévation de température. On traite alors le produit rectifié par l'acide sulfurique fumant, qui dissout les carbures benzéniques C^nH^{2n-6} qu'il renferme, et on répète ce traitement à plusieurs reprises jusqu'à ce que le volume de l'acide employé n'augmente plus après son agitation avec le carbure. On décante la partie surnageante, on la lave à la soude et, après l'avoir séchée sur du chlorure de calcium ou de la potasse solide, on la soumet à des distillations fractionnées. On achève enfin l'épuration de chaque carbure par une dernière rectification sur du sodium.

Hexahydrure de toluène C^7H^{14}. — Il bout à 95°-98°. Son analyse a donné les résultats suivants :

		C^7H^{14} exige
C.....	85,48	85,72
H.....	14,17	14,28

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,48 (théorie, 3,44); sa densité à $+20^\circ = 0,742$.

Il est soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide chlorhydrique gazeux est sans action sur lui. Il n'agit pas sur la lumière polarisée. A la lumière diffuse, le brome s'y dissout sans donner de produits d'addition et la liqueur reste colorée en rouge; mais si on l'expose au soleil, elle se décolore, et il se dégage de l'acide bromhydrique. L'acide nitrique de densité 1,36 est sans action sur lui, même à l'ébullition; mais, avec l'acide nitrique fumant, l'action est assez vive et il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes; par évaporation, on obtient une masse cristalline formée d'un mélange d'acide oxalique et d'un acide fusible à 96°-97°, qui n'a pas été examiné. L'acide sulfurique fumant ($d = 1,9$) n'agit pas sur ce carbure à la température ordinaire : vers 100° il y a réaction avec dégagement d'acide sulfureux, mais sans formation de dérivé sulfoné.

Hexahydrure de xylène $C^{18}H^6$.— Il bout à 120°-123°. Son analyse a donné les résultats suivants :

		C^8H^{16} exige
C.....	85,7	85,72
H.....	14,3	14,28

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,97 (théorie, 3,94); sa densité à $+19^\circ = 0,764$.

Ses propriétés sont identiques à celles du carbure précédent. Avec l'acide nitrique fumant, il donne également un mélange d'acide oxalique et d'un acide cristallisé, qui n'a pas été étudié.

Hexahydrure de cumène C^9H^{18}. — Il bout à 147°-150°. Son analyse a donné les résultats suivants :

		C^9H^{18} exige
C	85,3	85,72
H	14,4	14,28

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,48 (théorie 4,43); sa densité à $+20^\circ = 0,787$.

Ses propriétés sont absolument les mêmes que celles des deux carbures précédents.

Hexahydrure de cymène $C^{10}H^{20}$. — Il bout à 71°-173°. Son analyse a donné les résultats suivants :

		$C^{10}H^{20}$ exige
C	85,4	85,72
H	14,2	14,28

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 5,07 (théorie 4,92); sa densité à $+17 = 08116$.

Toutes ses propriétés sont encore les mêmes que celles des carbures précédents.

Carbures $C^nH^{2n-6}H^4$ ou C^nH^{2n-2}.

Les hydrocarbures appartenant à cette série constituent, avec les térébenthènes dont il sera parlé plus loin, la majeure partie des essences de résine. Ces carbures, par leurs propriétés, sont tout à fait différents des carbures de la série de l'acétylène ainsi que de l'hexylène, l'heptilidène, l'octilidène. Leurs caractères généraux les rapprochent, au contraire, beaucoup des carbures de la série térébénique, et quoiqu'il n'ait pas été possible, jusqu'à présent, de les transformer en produits appartenant à la série aromatique, il est probable que leur constitution est analogue à celle des térébenthènes et qu'ils sont formés par la fixation de quatre atomes d'hydrogène sur les carbures benzéniques, ce que l'on peut représenter par la formule générale $C^nH^{2n-6}H^4$.

Ces nouveaux carbures peuvent être obtenus en sou-

mettant les portions d'essence de résine, distillant au delà de 80°, à des traitements successifs à la soude et au bisulfite de sodium, puis à de nombreuses distillations fractionnées.

On recueille ainsi à 103°-105° un premier carbure C^7H^{12} auquel j'ai donné le nom d'*heptène*, puis à 128°-131° l'*octène* C^8H^{14}. Au delà, vers 155°, existe encore leur homologue supérieur, le *nonène* C^9H^{16}, mais comme il est mélangé, ainsi que nous le verrons plus loin, à une quantité considérable d'un térébenthène dont on ne peut le séparer, son étude n'a pu être entreprise.

Heptène ou tétrahydrure de toluène C^7H^{12}. — On l'obtient, comme nous venons de le voir, en soumettant l'essence de résine lavée à la soude, traitée au bisulfite de sodium et bien desséchée sur du chlorure de calcium fondu, à des distillations fractionnées et recueillant les portions passant à la distillation à 103°-105°. Pour achever de purifier ce carbure et le débarrasser de petites quantités de principes oxygénés qu'il renferme, on le fait digérer quelque temps sur du sodium et finalement on le distille dans une atmosphère d'acide carbonique. Ainsi obtenu, c'est un liquide mobile, incolore, d'odeur assez prononcée; il bout très exactement à 103°-105°. Sa proportion dans l'essence de résine est considérable.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

			C^7H^{12} exige
C.....	87,2	87,3	87,5
H.....	12,7	12,7	12,5

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,22 (théorie 3,31); sa densité à $+18° = 0,797$.

Il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique.

Il est sans action sur la lumière polarisée.

Placé sur le mercure dans une cloche pleine d'oxygène.

il absorbe rapidement ce gaz en même temps qu'il se forme une petite quantité d'acide carbonique.

Il est sans action sur les solutions ammoniacales de chlorure cuivreux et de nitrate d'argent. Traité par le chlore, il fournit des produits résineux en dégageant de l'acide chlorhydrique. Si on le fait tomber goutte à goutte dans un flacon plein de chlore gazeux, sa vapeur prend feu et il se forme un abondant dépôt de charbon.

Le chlore réagit sur lui avec violence, en dégageant de l'acide bromhydrique, et la liqueur devient verte; mais si l'on fait tomber le carbure, goutte à goutte, dans du brome en excès bien refroidi et qu'on abandonne ensuite le mélange, en présence d'un excès de brome, pendant deux ou trois jours à l'ombre, on obtient un liquide épais qui, lavé à l'eau alcaline pour enlever l'excès de brome, fournit une huile lourde de couleur orangée. Celle-ci, traitée par l'éther, abandonne un composé bromé solide que l'on purifier par quelques cristallisations dans l'éther bouillant et dont l'analyse conduit à la formule $C^7 H^6 Br^6$ (brome trouvé 84,3 pour 100, théorie 84,19 pour 100). Ce corps fond à 134° et, vers 150°, se décompose en dégageant de l'acide bromhydrique. Si, dans l'expérience précédente, on abandonne le mélange, en présence d'un excès de brome, pendant huit ou dix jours au soleil jusqu'à ce que tout dégagement de brome ait cessé, on obtient un dérivé hexabromé liquide, isomère du précédent (brome trouvé, 84,1 pour 100), qui se présente sous forme d'une huile très épaisse de couleur brune. Pour l'isoler, après avoir lavé le produit avec de la soude faible pour enlever l'excès de brome, on le dissout dans du sulfure de carbone, on soutire la liqueur sulfocarbonique et on la fait évaporer d'abord dans un courant d'air sec, puis dans le vide. Comme son isomère solide, l'heptène hexabromé liquide se décompose, vers 150°, en dégageant de l'acide bromhydrique.

Enfin le brome peut encore donner avec l'heptène un

bibromure $C^7H^{12}Br^2$. Pour l'obtenir, on fait tomber goutte à goutte une solution du carbure dans l'éther dans une solution de brome également dans l'éther et bien refroidie. On cesse d'ajouter du carbure un peu avant que la liqueur de brome soit complètement décolorée. En l'abandonnant ensuite à l'évaporation dans des capsules, on obtient le bibromure sous forme de cristaux blancs très instables, qui, quelques minutes après leur formation, verdissent en dégageant de l'acide bromhydrique. Ce n'est qu'en déterminant la quantité de brome nécessaire pour saturer un poids connu d'heptène, ce dont on est averti par la coloration rouge que prend la liqueur, que j'ai pu arriver à établir sa composition.

L'acide nitrique fumant réagit sur l'heptène avec beaucoup de violence en donnant naissance à des produits résineux. Avec l'acide nitrique de densité 1,15, l'attaque est calme et ne commence que vers 80°. Il ne se produit pas de vapeurs nitreuses, mais se dégage de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, en même temps qu'il distille un mélange d'acide acétique et d'acide formique. Quant au résidu de l'opération, après l'avoir fait bouillir quelque temps avec de l'acide nitrique ordinaire pour dissoudre la petite quantité de résine qui a pris naissance, on le soumet à l'évaporation et, par le refroidissement, on obtient une masse cristalline formée par un mélange d'acide oxalique et d'acide succinique.

L'heptène, traité par l'acide chlorhydrique gazeux, se colore en vert foncé sans produire de chlorhydrate de composition définie; il en est de même si l'on fait usage de sa solution dans l'alcool ou l'éther. Chauffé à 100°, en tube scellé, avec de l'acide chlorhydrique aqueux, il n'est pas sensiblement attaqué et on le retrouve à peu près intact après l'opération.

Lorsqu'on abandonne pendant quelque temps dans des flacons de l'heptène avec un peu d'eau, on observe la for-

mation, sur les parois du vase, de longs cristaux blancs de dihydrate d'heptène. Ce composé peut être obtenu en disposant, dans des matras, un peu d'heptène au-dessus d'une mince couche d'eau. Au bout de douze ou quinze jours, le liquide inférieur est rempli de cristaux que l'on recueille sur un filtre ; on les exprime entre des doubles de papier et on les purifie en les soumettant à quelques cristallisations dans l'eau ou l'alcool. Les eaux mères dans lesquelles ces cristaux ont pris naissance, évaporées sous une cloche en présence d'acide sulfurique, peuvent encore en fournir une nouvelle quantité. Après dessiccation dans le vide, ils donnent à l'analyse les résultats suivants :

			$C^7H^{16}O^2$ exige
C.	63,2	63,4	63,64
H.	12,4	12,1	12,12
O.	»	»	24,24

On peut donc les considérer comme un dihydrate d'heptène C^7H^{12}, $2H^2O$, analogue à la terpine et identique à l'hydrate de colophonine de MM. Tichborne et Th. Anderson.

Traité par l'acide sulfurique ordinaire, l'heptène s'échauffe en dégageant un peu d'acide sulfureux. Lorsque la première réaction est terminée, si l'on continue à ajouter peu à peu de nouvel acide, il arrive un moment, lorsque la quantité d'acide employé est à peu près égale à la moitié du carbure employé, où l'on n'observe plus d'échauffement sensible. On soutire alors la liqueur acide inférieure qui a presque doublé de volume, on lui ajoute de l'eau et l'on voit aussitôt remonter une couche huileuse qui, distillée, après avoir été lavée à la soude et séchée sur du chlorure de calcium, commence à bouillir vers 110°, puis atteint rapidement 200°, 250° et 300°. Il reste alors au fond de la cornue une masse épaisse qui se solidifie presque complètement par le refroidissement.

Les portions passant à la distillation entre 200° et 250°, rectifiées de nouveau, fournissent un hydrocarbure dont le point d'ébullition est situé vers 230°-235° et qui est un polymère de l'heptène ou diheptène $C^{14}H^{24}$. Pour l'obtenir pur et le débarrasser des produits oxygénés qu'il renferme, il faut le distiller une ou deux fois sur du sodium dans une atmosphère d'acide carbonique.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

		$C^{14}H^{24}$ exige
C.....	87,2	87,5
H.....	12,6	12,5

Ce carbure se présente sous forme d'une huile jaune pâle. Il est très oxydable et se résinifie rapidement au contact de l'air. Abandonné au-dessus du mercure dans une éprouvette remplie d'oxygène, il absorbe presque complètement ce gaz dans l'espace de quarante-huit heures. L'acide chlorhydrique gazeux agit sur lui comme sur l'heptène, en le colorant en vert, puis en brun.

Traité par l'acide sulfurique ordinaire, il se transforme en polymères plus condensés et visqueux.

Quant à la portion insoluble résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'heptène, elle est constituée par un mélange d'un carbure $C^{14}H^{24}$, isomère du précédent et d'une petite quantité de toluène et d'hexahydrure de toluène. Pour isoler ce nouveau polymère, il suffit de traiter ce mélange par une nouvelle portion d'acide sulfurique qui achève de polymériser les dernières traces d'heptène non altéré ; on soutire la liqueur acide inférieure, on lave à la soude la partie surnageante, puis on la soumet à quelques distillations fractionnées. Le toluène et l'hexahydrure de toluène passent à la distillation avant 130° ou 140°, puis le thermomètre monte rapidement, et, de 230° à 235°, on obtient une huile incolore qui, rectifiée sur du sodium, a donné à l'analyse les résultats suivants :

		$C^{14}H^{28}$ exige
C.....	87,2	87,5
H.....	12,7	12,5

Ce diheptène diffère très nettement du précédent par ses propriétés. Il est inaltérable à l'air. L'acide chlorhydrique gazeux est sans action sur lui et il est complètement inattaquable par l'acide sulfurique ordinaire.

Octène C^8H^{14} *ou tétrahydrure de xylène.* — Cet hydrocarbure, homologue supérieur de l'heptène, s'extrait directement, comme ce dernier, par distillations fractionnées, de l'essence de résine préalablement traitée par la soude et le bisulfite de sodium. Sa proportion dans l'essence est beaucoup moins considérable que celle de l'heptène. Il bout à 129°-132°.

Pour l'avoir pur, il faut, après l'avoir laissé quelque temps sur du sodium, le soumettre à une dernière rectification dans une atmosphère d'acide carbonique.

Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

			$C^{12}H^{14}$ exige
C.....	87,1	86,9	87,27
H.....	12,8	12,9	12,73

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,04 (théorie, 387).

Sa densité à $+ 20° = 0,8158$.

Il dévie faiblement à droite le plan de la lumière polarisée.

Exposé sur le mercure dans une éprouvette remplie d'oxygène, il absorbe ce gaz assez rapidement. Il est sans action sur les solutions ammoniacales de chlorure cuivreux et de nitrate d'argent.

Le brome réagit sur lui avec violence en dégageant de l'acide bromhydrique. En faisant tomber le carbure goutte à goutte sur du brome en excès et abandonnant le tout

pendant vingt-quatre heures, on obtient un produit qui, lavé à la soude faible et traité par l'éther, abandonne des cristaux d'un dérivé tribromé $C^8H^{11}Br^3$ (trouvé 69,5 de Br pour 100; théorie, 68,1 pour 100), fusible à 246°, très peu soluble dans l'éther. Quant à la partie liquide obtenue par l'évaporation de l'éther, sa composition est la même (trouvé : Br = 69,4 pour 100) : c'est une huile lourde, de couleur orangée, que l'on peut isoler en reprenant par le sulfure de carbone le résidu de l'évaporation de l'éther et soumettant la liqueur sulfocarbonique à l'évaporation d'abord dans un courant d'air sec, puis dans le vide.

Enfin le brome peut encore donner avec l'octène un dibromure $C^8H^{14}Br^2$, que l'on obtient en ajoutant avec précaution une solution éthérée de brome à une solution bien refroidie du carbure dans l'éther, jusqu'à coloration rouge. Par l'évaporation de l'éther dans des capsules, à la température ordinaire, le bibromure se dépose sous forme d'une huile lourde très instable, qui se décompose presque aussitôt avec dégagement d'acide bromhydrique; aussi sa composition n'a-t-elle pu être établie qu'en déterminant la quantité de brome nécessaire pour saturer un poids connu d'octène, ce dont on est averti par la coloration que prend le mélange.

L'acide nitrique réagit très vivement sur l'octène; avec de l'acide nitrique de densité 1,15, la réaction est calme et ne commence que vers 80°. Il ne se produit pas de vapeurs nitreuses, mais il se dégage de l'acide carbonique; il se forme en même temps des matières résineuses que l'on peut dissoudre en les faisant chauffer avec de l'acide nitrique plus concentré. La liqueur, soumise alors à l'évaporation, se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline formée principalement d'acide succinique et d'acide oxalique.

L'octène, traité par l'acide chlorhydrique gazeux, se colore en brun sans produire de chlorhydrate de composi-

tion définie; il en est de même si l'on fait usage de sa solution dans l'éther ou l'alcool.

Abandonné longtemps au contact de l'air, il ne donne pas d'hydrate cristallisé, ce qui le distingue de l'heptène, dont il se rapproche par toutes ses autres propriétés.

Traité par l'acide sulfurique ordinaire, l'octène s'échauffe en dégageant une petite quantité d'acide sulfureux. En continuant d'ajouter de l'acide peu à peu, il arrive un moment, lorsque la quantité d'acide ajouté est environ égale à la moitié du volume du carbure employé, où l'échauffement est nul. On soutire alors la liqueur acide qui, par addition d'eau, laisse remonter une couche huileuse, qui, lavée à la soude, séchée sur du chlorure de calcium et rectifiée, commence à bouillir à 130°; la température monte ensuite rapidement à 250° et au delà; vers 300°, il reste dans l'appareil une masse épaisse et visqueuse à point d'ébullition très élevé. Les portions d'huile ayant passé à la distillation de 250° à 260°, rectifiées une dernière fois sur du sodium, offrent à l'analyse une composition correspondant à la formule d'un dioctène, comme l'indiquent les résultats suivants :

		$C^{16}H^{28}$ exige
C.....	87,0	87,27
H.....	12,2	12,73

Ce carbure présente les mêmes propriétés que son homologue inférieur, le diheptène, obtenu par la même méthode. C'est une huile jaune, très oxydable au contact de l'air. Exposée sur du mercure, dans une éprouvette remplie d'oxygène, elle absorbe presque tout le gaz en moins de quarante-huit heures. L'acide chlorhydrique gazeux la colore en brun. Enfin ce dioctène, traité par l'acide sulfurique, se polymérise en donnant naissance à des produits épais et visqueux à point d'ébullition très élevé. Quant à la partie insoluble résultant de l'action de l'acide sulfurique sur

l'octène, elle est formée d'un mélange d'un carbure $C^{16}H^{28}$, isomère du précédent et d'une petite quantité de xylène et d'hexahydrure de xylène. Pour isoler ce nouveau polymère, il suffit, comme nous l'avons indiqué précédemment pour les polymères de l'heptène, de traiter le mélange une dernière fois par l'acide sulfurique pour éliminer les dernières traces d'octène inaltéré, puis de laver la partie surnageante à la soude, la sécher sur du chlorure de calcium et la soumettre à quelques distillations fractionnées. Le xylène et l'hexahydrure se trouvent éliminés dans les premières portions de la distillation et l'on obtient le dioctène sous forme d'une huile incolore bouillant vers 260°. Son analyse a donné les résultats suivants :

		$C^{16}H^{28}$ exige
C.....	86,8	87,27
H.....	12,5	12,73

Il est inaltérable à l'air et les acides chlorhydrique et sulfurique sont sans action sur lui.

Nonène C^9H^{16} *ou tétrahydrure de cumène.* — Ce carbure, dont le point d'ébullition paraît situé vers 155°, n'a pu être isolé. Il est en effet mélangé, comme nous le verrons plus loin, avec un térébenthène bouillant à la même température, dont on ne peut le séparer. Mais l'analyse et les propriétés des produits bouillant à cette température (154°-157°) ne semblent devoir laisser aucun doute sur son existence.

Carbures $C^nH^{2n-6}H^2$ *ou* C^nH^{2n-4}.

Les hydrocarbures contenus dans l'essence de résine répondant à cette formule appartiennent à deux classes bien distinctes de composés isomériques. Les uns sont des térébenthènes $C^{10}H^{16}$, les autres sont des polymères des carbures C^nH^{2n-2} que nous étudierons plus loin. Cette der-

nière classe de carbures se différencie très nettement des carbures térébéniques par leur résistance aux divers agents chimiques. On ne les rencontre que dans les produits passant à la distillation vers 250° et au delà, et ce sont eux qui semblent constituer en grande partie les huiles de résine.

Carbures térébéniques $C^{10}H^{16}$. — Ces carbures sont au nombre de deux, l'un bouillant à 154°-157°, l'autre à 170°-173°. Ils constituent avec l'heptène la majeure partie des essences légères de résine.

On peut les obtenir en soumettant l'essence, préalablement lavée à la soude, à de nombreuses distillations fractionnées. Pour les débarrasser des produits oxygénés qu'ils renferment, il suffit de les abandonner quelque temps sur du sodium, puis de les soumettre à une dernière rectification dans une atmosphère d'acide carbonique.

Carbure $C^{10}H^{16}$ (154°-157°). — Ce carbure n'a pu être obtenu pur; son analyse a donné les résultats suivants :

			Calculé pour $C^{10}H^{16}$.	Calculé pour $C^{9}H^{16}$.
C.....	87,8	87,5	88,23	87,10
H.....	12,1	12,2	11,77	12,90

qui indiquent un mélange d'un carbure térébénique $C^{10}H^{16}$ et d'un hydrocarbure $C^{9}H^{16}$ qui est le *nonène,* homologue supérieur de l'heptène $C^{7}H^{12}$ et de l'octène $C^{8}H^{14}$ et dont le point d'ébullition doit être voisin de 156° ou 157°.

La densité de vapeur de ce mélange a été trouvée égale à 4,61 (théorie, pour $C^{10}H^{16}$, 4,78; pour $C^{9}H^{16}$, 4,29).

Le mélange de ces deux carbures dévie à gauche le plan de la lumière polarisée.

L'acide chlorhydrique gazeux le transforme partiellement en chlorhydrate; le produit de la réaction, lavé à l'eau et séché sur du chlorure de calcium, renferme 15 à 16 pour

100 de chlore, au lieu de 20,5 qu'exige la formule

$$C^{10}H^{16}HCl;$$

en outre, soumis à une première rectification dans le vide ($h = 0,03$), puis rectifié de nouveau dans les mêmes conditions, il laisse un résidu de dichlorhydrate fusible à 49°. Si l'on fait usage d'une solution du carbure dans l'éther, les résultats sont les mêmes, seulement la proportion de dichlorhydrate formé est plus considérable. Ces faits démontrent bien que les portions d'essence distillant de 154° à 157° sont un mélange d'un térébenthène et d'un carbure C^9H^{16}, le nonène, sur lequel l'acide chlorhydrique, comme sur ses homologues inférieurs, l'heptène et l'octène, n'exerce pas d'action sensible.

Le brome réagit sur ces deux carbures avec violence en donnant naissance à des produits de substitution. En faisant usage de leur solution dans l'éther et n'ajoutant qu'avec précaution le brome également dissous dans l'éther, on obtient, après l'évaporation de la liqueur, un mélange de dibromures très altérables qui, presque aussitôt, se décomposent en dégageant de l'acide bromhydrique.

L'acide nitrique de densité 1,2 les attaque, vers 80°, avec production de vapeurs nitreuses et d'une résine qui finit par se dissoudre dans l'excès d'acide employé; la liqueur évaporée ne donne pas de dépôt cristallin, mais un acide sirupeux dont le sel de plomb est insoluble.

Traités avec précaution par l'acide sulfurique fumant, une partie de ces carbures se dissout avec dégagement d'acide sulfureux. La liqueur acide, étendue d'eau et saturée par du carbonate de baryum, fournit à l'évaporation des cristaux de cyménylsulfite de baryum, répondant à la formule

$$(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + H^2O$$

(trouvé, 23,5 Ba pour 100; théorie, 23,6 Ba pour 100).

Avec l'acide sulfurique ordinaire ($d = 1,8$) les résultats sont les mêmes, mais la proportion d'acide cyménylsulfureux formé est moins considérable. Quant au liquide surnageant, résultant de ce traitement par l'acide sulfurique, soumis à la distillation, il se scinde en deux parties, l'une bouillant avant 200° et l'autre formée de polymères distillant au delà de 300°.

En répétant plusieurs fois le même traitement à l'acide sur les portions bouillant avant 200°, en ayant soin d'augmenter progressivement les proportions d'acide qui, après le troisième traitement, peuvent atteindre le volume même du carbure, on obtient environ 5 à 7 pour 100 d'un produit distillant vers 150°, constitué par un mélange d'une petite quantité d'un carbure de la série aromatique et d'hexahydrure de cumène C^9H^{18} (1).

Mais la faible proportion de ces deux carbures dans le mélange primitif ne permet pas de leur attribuer les modifications apportées à la composition et aux propriétés du térébenthène (154°-157°), qui ne peuvent s'expliquer qu'en admettant, comme nous l'avons fait précédemment, l'existence du nonène C^9H^{16}.

Enfin, si, au lieu de traiter le produit primitif distillant à 154°-157° par de l'acide sulfurique de densité 1,8, on l'agite à plusieurs reprises avec son volume d'acide sulfurique de densité 1,75, jusqu'à ce que l'action de l'acide soit complètement nulle, les résultats sont différents. Le nonène, ainsi que la majeure partie du térébenthène, sont polymérisés et l'on obtient dans ce cas, mélangé à l'hexahydrure de cumène C^9H^{18}, un nouveau carbure térébénique résultant de l'action de l'acide sulfurique sur le térébenthène

(1) Le mélange de ces deux carbures avait été considéré à tort, dans une Note présentée à l'Académie, t. XCII, p. 887, comme un carbure unique $C^{10}H^{18}$, et les propriétés qui lui avaient été attribuées sont celles du carbure C^9H^{18}.

primitif. L'analyse de ce mélange a donné les résultats suivants :

			Calculé pour $C^{10}H^{16}$.	Calculé pour $C^{9}H^{14}$.
C.....	87,3	87,4	88,23	85,72
H.....	12,3	12,3	11,77	14,28

Ce térébenthène diffère du térébène ordinaire qui, comme on le sait, prend naissance par une réaction analogue. Traité en effet, en solution éthérée, par le gaz acide chlorhydrique, il fournit un monochlorhydrate liquide que l'on peut obtenir en abandonnant à l'air, après l'avoir lavé à l'eau, le produit brut de la réaction ; l'hexahydrure de cumène, inattaquable par l'acide chlorhydrique, se volatilise et le monochlorhydrate reste comme résidu (à l'analyse, il a donné 18,7 pour 100 de chlore ; la théorie exige 20,57 pour 100). Traité par l'acide sulfurique ordinaire, ce térébenthène se trouve détruit avec dégagement d'acide sulfureux et formation d'un acide cyménylsulfureux, dont le sel de baryum répond à la formule $(C^{10}H^{13}SO^{3})^{2}Ba + H^{2}O$, en même temps qu'il se forme des produits polymérisés.

Carbure $C^{10}H^{16}$ (170°-173°). — Son analyse a donné les résultats suivants :

			$C^{10}H^{16}$ exige
C.....	87,80	87,98	88,23
H.....	11,60	11,77	11,79

Ce carbure dévie à gauche le plan de la lumière polarisée. Exposé sur le mercure dans une éprouvette remplie d'oxygène, il absorbe ce gaz plus rapidement que le térébenthène ordinaire. Abandonné plusieurs mois en présence d'un peu d'eau ou avec un mélange d'acide nitrique et d'alcool, il ne donne pas d'hydrate cristallisé ; dans le premier cas, on obtient, par évaporation de la liqueur aqueuse, un sirop épais, jaunâtre, qui n'a pas été analysé. L'acide nitrique fumant l'attaque avec violence ; avec l'acide ni-

trique ordinaire, la réaction commence vers 80° et se continue d'elle-même ; il se dégage d'abondantes vapeurs nitreuses en même temps qu'il se forme des produits résineux, que l'on peut faire disparaître en ajoutant de l'acide nitrique fumant et maintenant le tout quelque temps à l'ébullition. Par le refroidissement et une addition d'eau, il se forme un dépôt floconneux blanc que l'on recueille sur un filtre : c'est de l'acide nitrotoluique ; pour l'épurer, il suffit de lui faire subir quelques cristallisations dans l'eau bouillante, dans laquelle il est peu soluble. Séché à 100°, son analyse a donné les résultats suivants :

		$C^8H^7(AzO^2)O^2$ exige
C.....	53,0	53,04
H.....	3,9	3,87
Az.....	7,5	7,73
O.....	»	35,36

Son sel de baryum a donné 27,5 Ba pour 100 ; la théorie exige 27,59 pour 100.

Cet acide nitrotoluique se produit également dans l'oxydation, par l'acide nitrique, du cymène qui, comme nous le verrons plus loin, est mélangé naturellement en petite quantité à ce térébenthène ; mais la proportion assez considérable d'acide nitrotoluique formé indique que ce ne peut être aux dépens du cymène seul qu'il a pris naissance, mais que sa formation doit être attribuée, en grande partie, à l'oxydation du térébenthène.

Quant à la liqueur nitrique de laquelle s'est déposé l'acide nitrotoluique, soumise à l'évaporation, elle fournit des cristaux d'acide oxalique mélangés d'une matière sirupeuse soluble dans l'eau.

Ce térébenthène, traité en solution éthérée par le gaz acide chlorhydrique, se transforme en chlorhydrate ; après l'évaporation de l'éther, on obtient un liquide qui, distillé dans le vide ($h = 0,03$), laisse comme résidu une masse

cristalline d'un chlorhydrate qui, cristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de lames nacrées fusibles à 49°. Quant au produit liquide ayant passé à la distillation, il renferme une quantité de chlore inférieure à celle qui est nécessaire à la formation d'un monochlorhydrate, et comme en outre ce produit renferme encore du dichlorhydrate solide, on peut en conclure qu'une partie seulement de ce carbure est susceptible de se combiner à l'acide chlorhydrique.

Le brome agit sur ce carbure avec énergie, en dégageant de l'acide bromhydrique. Le produit obtenu, abandonné plusieurs jours à la lumière en présence d'un excès de brome, lavé à l'eau alcaline, puis dissous dans le sulfure de carbone, donne, par évaporation de la liqueur sulfocarbonique, un dérivé tétrabromé $C^{10}H^{12}Br^4$, sous forme d'un liquide très épais de couleur orange (trouvé 70,6 Br par 100; théorie, 70,77 pour 100).

Si, au lieu de laisser réagir le brome sur le carbure pendant plusieurs jours à la lumière, on traite le produit, après un jour d'action à l'ombre, d'abord par de l'eau alcaline pour enlever l'excès de brome, puis par de l'éther, on obtient une petite quantité de cristaux feutrés, fusibles à 233°, répondant à la formule $C^{10}H^{15}Br.Br^2$.

Enfin, si l'on fait tomber goutte à goutte le carbure dissous dans l'éther dans une solution éthérée de brome, jusqu'à décoloration de ce dernier, on obtient, après l'évaporation de l'éther, un liquide brunâtre mélangé d'une forte proportion de cristaux. Ceux-ci, purifiés par une cristallisation dans l'éther, sont incolores et présentent la composition d'un tétrabromure $C^{10}H^{16}Br^4$ (trouvé, 69,9 Br pour 100; théorie, 70,17 pour 100), fusible à 120°.

Quant au liquide qui accompagne ces cristaux, il renferme une quantité de brome inférieure à celle qui est nécessaire à la formation du bibromure; en outre, comme, par évaporation spontanée, il laisse encore déposer une

forte proportion de tétrabromure solide, il en résulte que le brome, de même que l'acide chlorhydrique, n'est susceptible de se combiner qu'avec une portion seulement de ce carbure.

Traité par son volume d'acide sulfurique ordinaire, qu'il faut avoir soin d'ajouter peu à peu afin d'éviter un trop grand échauffement de la masse, la majeure partie du carbure se dissout dans l'acide en dégageant de l'acide sulfureux; et la liqueur acide, étendue d'eau et saturée par du carbonate de baryum, abandonne par évaporation un sulfocyménate de baryum cristallisé en paillettes. Ce sel, séché à 100°, a pour formule

$$(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + H^2O;$$

à 160°, il devient anhydre.

On ne peut, dans cette réaction, attribuer la formation de cet acide cyménylsulfureux à la présence du cymène qui, comme nous le verrons plus loin, se trouve en petite quantité mélangé naturellement au térébenthène. Le cymène, en effet, dans ces conditions, est inattaquable par l'acide sulfurique et, en outre, la proportion notable d'acide cyménylsulfureux que l'on obtient est de beaucoup supérieure à celle qu'il pourrait fournir, d'autant plus qu'on le retrouve intact dans la portion de carbure inattaquable par l'acide sulfurique. Il faut donc admettre que l'acide sulfurique, en réagissant sur ce carbure térébénique comme sur le térébenthène précédent (154°-157°), lui enlève 2H et se combine ensuite avec le cymène qui a pris naissance en vertu de cette déshydrogénation.

Avec l'acide sulfurique fumant, la presque totalité du carbure disparaît et il se forme, dans ce cas, une plus forte proportion d'acide cyménylsulfureux qu'avec l'acide sulfurique ordinaire, par suite de la transformation du cymène préexistant tout formé dans le produit primitif.

Enfin, ce même carbure a été agité avec $\frac{1}{20}$ de son vo-

lume d'acide sulfurique ordinaire. Après un jour de contact, la partie surnageante a été distillée : il se dégage d'abord un peu d'acide sulfureux et d'eau, puis la moitié environ du produit passe de 170° à 180°, et le thermomètre monte ensuite rapidement au delà de 300°, en laissant un résidu qui se solidifie par le refroidissement.

Ces dernières portions de la distillation, lavées à la soude et soumises à quelques rectifications sur du sodium, fournissent un hydrocarbure bouillant vers 305°-310°, peu altérable à l'air, dont l'analyse conduit à la formule $C^{20}H^{32}$: c'est donc un polymère du carbure primitif ou ditérébène. Quant à la première partie de cette distillation recueillie jusqu'à 180°, après avoir subi trois traitements successifs à l'acide sulfurique, elle est constituée par un carbure bouillant à 170°-175°, complètement inattaquable par l'acide sulfurique ordinaire, formé par un mélange de cymène $C^{10}H^{14}$ et de dihydrure de cymène $C^{10}H^{20}$, dont l'analyse et la densité de vapeur conduisent exactement à la formule $C^{10}H^{16}$, ce qui, dans le principe (1), me l'avait fait considérer comme un carbure unique de la série térébénique.

Hydrocarbures C^nH^{2n-6}.

Les hydrocarbures aromatiques n'existent, dans l'essence résine, qu'en très minime quantité. Leur premier terme, la benzine, fait défaut. Plusieurs de ces carbures n'ont pu être isolés en nature, par suite de leur trop faible proportion dans l'essence, mais leur présence a toujours pu être établie par la possibilité d'obtenir leurs dérivés nitrés et sulfonés. Il en a été ainsi pour le toluène, le xylène, le cumène; mais le cymène et l'éthylpropylbenzine ont pu être isolés en quantité suffisante pour pouvoir être examinés.

(1) *Comptes rendus*, t. XCII, p. 887.

Pour obtenir ces carbures, on traite, à plusieurs reprises, l'essence de résine par l'acide sulfurique ordinaire, de façon à polymériser tous les carbures appartenant aux séries C^nH^{2n-2} et C^nH^{2n-4} ; la partie inattaquable par l'acide, lavée à la soude et séchée sur du chlorure de calcium, peut alors être soumise à des distillations fractionnées ; mais, comme elle est constituée par un mélange de carbures benzéniques et de carbures $C^nH^{2n-6}H^6$ que nous avons étudiés précédemment, et comme ce sont ces derniers qui sont les plus abondants, il est impossible d'en effectuer la séparation par cette méthode. Il faut alors avoir recours à l'action de l'acide sulfurique fumant, qui dissout les carbures benzéniques en les transformant en dérivés sulfonés et qui est sans action sur les carbures de la série $C^nH^{2n-6}H^6$. Seuls le cymène et l'éthylpropylbenzine ont pu être isolés par distillations fractionnées, à cause de leur présence dans l'essence en plus forte proportion, et aussi parce que, à la température de 170°, les carbures C^nH^{2n-6} n'existent plus qu'en quantité très minime.

Toluène C^7H^8. — On le rencontre dans les portions d'essence inattaquables par l'acide sulfurique ordinaire, bouillant de 90° à 110°. Pour le mettre en évidence, on peut le transformer en dérivé nitré. Il suffit pour cela de traiter avec précaution ces portions d'essence par l'acide nitrique fumant ; quand la première réaction, qui est assez violente, est apaisée, on maintient la liqueur quelque temps au bain-marie, puis on l'évapore et on obtient ainsi une masse cristalline que l'on reprend par l'eau pour éliminer l'acide oxalique qu'elle contient. Le résidu est alors formé d'un acide fusible à 96°-97° et de dinitrotoluène que l'on peut isoler par quelques cristallisations dans l'alcool. Après sa purification, il fond à 69° ; son analyse a donné les résultats suivants :

		$C^7H^6(AzO^2)^2$ exige
C.....	46,07	46,14
H.....	3,65	3,29
Az.....	15,34	15,38
O.....	»	35,16

On peut aussi isoler le toluène à l'état de dérivé sulfoné, en traitant le mélange primitif par l'acide sulfurique fumant; on soutire la liqueur acide inférieure, on l'étend d'eau, on la sature par du carbonate de baryum et, par évaporation, on obtient des cristaux de toluénylsulfite de baryum, répondant à la formule $(C^7H^7SO^3)^2Ba + H^2O$.

Xylène C^8H^{10}. — Il existe dans les portions d'essence inattaquables par l'acide sulfurique ordinaire, bouillant vers 125° à 135°. En les soumettant à des traitements identiques à ceux indiqués pour la préparation des dérivés sulfonés et nitrés du toluène, on obtient un xylène dinitré, en petites aiguilles fusibles à 93°, et du xylénylsulfite de baryum, répondant à la formule $(C^8H^9SO^3)^2Ba$ (trouvé, 26,7 Ba pour 100; théorie, 26,9 pour 100).

Cumène C^9H^{12}. — On le rencontre dans les fractions d'essence inattaquables par l'acide sulfurique ordinaire, bouillant vers 140° à 155°, dont on peut facilement l'extraire au moyen de l'acide sulfurique fumant, qui le transforme en acide sulfocuménique dont le sel de baryum, séché à 100°, correspond à la formule $(C^9H^{11}SO^3)^2Ba$ (trouvé, 25,4 Ba pour 100; théorie, 25,63 pour 100).

Cymène $C^{10}H^{14}$. — La présence de ce carbure a été signalée, dans les essences de résine, par M. Kelbe [1], qui l'a considéré comme du méta-isopropyltoluène. Sa proportion dans les essences de résine, préalablement traitées par l'acide sulfurique ordinaire, est assez grande pour qu'il soit possible de l'isoler à peu près pur par des distillations

[1] *Deutsch. Chem. Gesellsch.*, p. 1157; 1880.

fractionnées. Il est alors seulement mélangé d'une petite quantité d'hexahydrure de cymène. Il bout à 175°-178°. L'acide sulfurique fumant le transforme en acide cyménylsulfureux dont le sel de baryum, séché à 100°, correspond à la formule $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + H^2O$ (trouvé, 23,75 Ba pour 100; théorie, 23,6 pour 100). Ce sel est identique à celui qu'on obtient par l'action de l'acide sulfurique ordinaire sur les deux térébenthènes qui l'accompagnent dans l'essence de résine.

L'acide nitrique ordinaire ne l'attaque pas à froid; vers 100° la réaction a lieu avec dégagement de vapeurs nitreuses, et l'on obtient les mêmes produits que ceux que fournit le térébenthène décrit précédemment, bouillant à 171°-174°; c'est-à-dire de l'acide oxalique et de l'acide nitrotoluique.

Cette formation d'acide toluique,

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO-OH\end{cases},$$

indique que ce cymène ne peut renfermer que deux chaînes latérales, et que sa constitution peut être représentée par la formule

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases};$$

c'est donc de la méthylpropylbenzine, ainsi que l'avait admis M. Kelbe.

Méta-éthylpropylbenzine $C^{11}H^{16}$. — On peut l'obtenir en traitant à plusieurs reprises, par l'acide sulfurique, les portions d'essence de résine passant à la distillation de 180° à 200°, en ayant soin de distiller de temps à autre la partie surnageante, afin d'éliminer les produits polymérisés.

L'huile ainsi obtenue, lavée à la soude et soumise à

quelques distillations fractionnées sur du sodium, est alors constituée par un hydrocarbure, isomère du laurène, bouillant à 193°-195°. Son analyse a donné les résultats suivants (1) :

		$C^{11}H^{16}$ exige
C.....	88,6	89,19
H.....	11,3	10,81

qui conduisent à la formule $C^{11}H^{16}$, confirmée par la densité de vapeur trouvée égale à 5,37 (théorie, 5,21). Sa densité à $+19° = 0,8588$.

Ce carbure est inattaquable par l'acide sulfurique ordinaire; il se dissout dans l'acide nitrique fumant avec élévation de température et dégagement de vapeurs nitreuses. En ajoutant de l'eau, on obtient un dérivé mononitré $C^{11}H^{15}(AzO^2)$, sous forme d'une huile lourde de couleur orangée.

L'acide nitrique ordinaire est à peu près sans action à froid; vers 80° la réaction commence, et il se dégage des vapeurs nitreuses. En maintenant le mélange au bain-marie pendant deux jours et évaporant, on obtient une masse un peu visqueuse qui, reprise par de l'eau alcoolisée, abandonne de l'acide isophtalique sous forme d'une poudre blanche. Pour l'épurer, on le fait dissoudre dans de l'eau ammoniacale, on filtre, on le précipite par un acide, puis on le dissout dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par le refroidissement. Son analyse a donné les résultats suivants :

		$C^8H^6O^4$ exige
C.....	57,47	57,84
H.....	3,70	3,61
O.....	»	38,55

(1) L'excès d'hydrogène et le manque de carbone de l'analyse doivent être attribués à la présence d'une minime quantité (environ 4 pour 100) d'un carbure $C^{11}H^{22}$.

Cet acide présente, en outre, tous les caractères de l'acide isophtalique. Il est presque insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante. Il fond vers 300° en se sublimant. Sa formation permet d'établir la formule de constitution du carbure, qui peut ainsi être considéré comme de la méta-éthylpropylbenzine

$$C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\C^3H^7\end{cases}.$$

Enfin, traité par l'acide sulfurique fumant, il donne naissance à un acide sulfoné dont le sel de baryum est assez soluble dans l'eau bouillante et très peu soluble dans l'eau froide, d'où il se dépose sous forme de paillettes cristallines blanches très brillantes qui, séchées à 100°, ont pour formule $(C^{11}H^{15}SO^3)^2Ba + H^2O$ (trouvé, 22,6 Ba pour 100; théorie, 22,52 pour 100). Ce sel, chauffé à 175°, devient anhydre en perdant 2,8 pour 100 d'eau (1^{mol} d'eau correspond à 2,95 pour 100).

Dans le traitement par l'acide sulfurique fumant de la méta-éthylpropylbenzine, on observe qu'une petite quantité du carbure (environ 5 pour 100) reste insoluble dans l'acide. Quoiqu'il ne m'ait pas été possible d'en isoler une quantité suffisante pour pouvoir la soumettre à l'analyse, la résistance de ce produit à l'action de l'acide sulfurique fumant et de l'acide nitrique ordinaire démontre que c'est un carbure de la série $C^nH^{2n-6}H^6$, homologue supérieur de l'hexahydrure de cymène décrit précédemment.

ÉTUDE DES ACIDES ET DES ALDÉHYDES CONTENUS DANS L'ESSENCE DE RÉSINE.

Acides. — On peut les obtenir en traitant par de la lessive de soude les portions d'essence brute distillant jusqu'à 250° environ. La liqueur alcaline, saturée par de

l'acide chlorhydrique, laisse remonter une couche huileuse d'un brun noir que l'on soumet à la distillation en recueillant tout ce qui passe avant 250°. Le résidu est alors formé d'une matière résineuse qui se solidifie en partie par le refroidissement.

Le produit distillé, additionné d'une forte proportion d'eau, est saturé par de la craie; la liqueur filtrée donne, par évaporation, un dépôt blanc, cristallin, de sel de calcium qui, décomposé par l'acide chlorhydrique, abandonne les acides que l'on soumet à des distillations fractionnées.

On obtient ainsi une petite quantité d'acide butyrique bouillant à 153°-155° qui, comme l'a démontré M. Kelbe, est de l'acide isobutyrique, et une proportion relativement considérable d'acide valérique.

Le rendement en acides est d'environ 2 à 3 pour 100 du poids de l'essence.

L'acide valérique obtenu par la méthode précédente bout à 173°-175°; sa densité à $+16° = 0,941$. Il présente de grandes analogies avec l'acide valérique ordinaire, mais s'en distingue nettement par son sel de zinc. Voici, du reste, les résultats auxquels je suis arrivé dans l'étude de quelques-uns de ses éthers et de ses sels.

	Point d'ébullition.	H.	Densité à 16°.
Éther méthylique...	114°-116°	762	0,8908
Éther éthylique....	131-133	762	0,8743
Éther amylique....	182-184	762	0,8633

Sel d'argent. — Poudre cristalline blanche, anhydre, altérable à la lumière.

Sel de calcium $(C^5H^9O^2)^2Ca + 5H^2O$. — Très soluble dans l'eau, se cristallise par évaporation lente de sa solution, en présence d'acide sulfurique, en longues aiguilles qui s'effleurissent à l'air. Il perd toute son eau de cristallisation dans l'air sec.

Sel de baryum $(C^5H^9O^2)^2Ba + H^2O$. — Très soluble dans l'eau. Sa solution, abandonnée sous une cloche, en présence

d'acide sulfurique, devient sirupeuse, puis laisse déposer des cristaux brillants. Il perd une partie de son eau dans l'air sec et le reste à 100°.

Sel de plomb $(C^5H^9O^2)^2Pb$. — Se dépose par évaporation lente de sa solution en plaques cristallines fusibles au-dessous de 100°. Bouilli avec de la litharge, il donne un valérate basique.

Sel de zinc. — On l'obtient en saturant une solution aqueuse d'acide valérique par du carbonate de zinc. Ce sel est plus soluble à froid qu'à chaud. Sa solution, sous l'influence de la chaleur, se trouble et laisse déposer une partie du sel qu'elle tenait en suspension sous forme de flocons blancs qui se redissolvent par le refroidissement, mais qu'on peut isoler en soumettant la liqueur chaude à une filtration rapide. La solution de ce même sel, soumise à l'évaporation lente sous une cloche en présence d'acide sulfurique, abandonne, après environ deux mois, des cristaux mamelonnés de valérate de zinc de composition identique à celle du sel déposé à chaud.

Quel que soit son mode de préparation, ce valérate de zinc renferme 3^{mol} d'eau $(C^5H^9O^2)^2Zn + 3H^2O$, qu'il perd dans l'air sec. Abandonné longtemps à l'étuve à 100°, il se ramollit et s'altère légèrement en perdant un peu d'acide valérique.

Les homologues supérieurs de l'acide valérique paraissent exister en petite quantité dans l'essence de résine; mais leur étude n'a pas été entreprise.

Aldéhydes. — L'essence de résine renferme un certain nombre d'aldéhydes, parmi lesquelles j'ai pu extraire l'aldéhyde isobutyrique et l'aldéhyde valérique. Pour les obtenir, on agite l'essence brute, préalablement lavée à la soude, avec une solution concentrée de bisulfite de sodium; on obtient ainsi un magma cristallin que l'on redissout dans l'eau et que l'on distille avec du carbonate de sodium. La partie distillée se sépare en deux couches et la portion surnageante constituée par le mélange d'aldéhydes peut alors être soumise à des distillations fractionnées. J'ai pu ainsi en isoler de l'aldéhyde isobutyrique bouillant à 60°-62° et de l'al-

déhyde valérique bouillant à 96°-98°, correspondant à l'acide valérique décrit précédemment.

HUILES DE RÉSINE.

Les huiles de résine, connues dans le commerce sous le nom d'*huiles blondes de résine,* sont constituées par les produits passant à la distillation immédiatement après l'essence de résine. Quel que soit le moment où on les recueille, elles renferment toujours une petite quantité d'essence dont on peut aisément les débarrasser en les soumettant quelques heures, dans des alambics appropriés, à l'action d'une température suffisamment élevée. Ces huiles sont de couleur jaune brun, possèdent une forte odeur de résine, sont très oxydables et se résinifient rapidement à l'air. Elles entrent en ébullition à une température supérieure à 300°; suivant la rapidité avec laquelle la distillation de la colophane a été conduite, elles renferment des proportions très variables de produits résineux acides que l'on peut facilement éliminer par un lavage à la soude.

Les huiles de résine paraissent constituées par un mélange de divers hydrocarbures plus ou moins oxydés qui semblent être des polymères des carbures de la série C^nH^{2n-2} dont j'ai constaté la présence dans les essences.

Traitées par l'acide sulfurique, elles se scindent en deux produits distincts : l'un insoluble dans l'acide qui, lavé à la soude et rectifié, fournit une huile peu oxydable à l'air et complètement inattaquable par l'acide sulfurique ; l'autre soluble dans cet acide, dont on peut le séparer par addition d'eau, et qui, à l'air, se résinifie très rapidement en absorbant de l'oxygène.

DISTRIBUTION DU POTENTIEL DANS DES MASSES LIQUIDES DE FORME DÉTERMINÉE;

PAR M. ALFRED CHERVET.

PREMIÈRE PARTIE

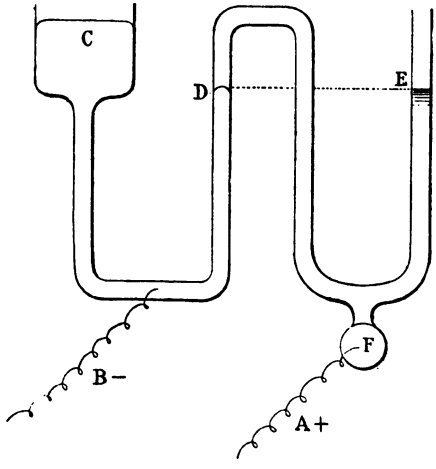
SUR UN NOUVEL ÉLECTROMÈTRE CAPILLAIRE A TUBE CONIQUE HORIZONTAL.

I.

PRINCIPE DES ÉLECTROMÈTRES CAPILLAIRES.

Soit un tube trois fois recourbé (*fig.* 1); les branches C et D sont remplies de mercure dans lequel plonge un

Fig. 1.



fil de platine B; en F est aussi une petite masse de mercure en communication avec un fil de platine A; la partie

DFE est remplie d'eau acidulée ; les sections en D et en E sont égales, et les niveaux D et E sont sur le même plan horizontal. Le mercure sera déprimé en D d'une hauteur $CD = z$, qui est inversement proportionnelle au rayon du tube CD,

$$z = \frac{A}{r}.$$

Comme l'a démontré M. Lippmann, A n'est pas une constante : c'est une fonction de la différence des potentiels qui, par le moyen des fils A et B, est intercalée entre les deux masses mercurielles CD et F. Le fil A étant positif, et le fil B négatif, la dépression augmente avec la différence des potentiels : elle est maxima pour une différence des potentiels égale à $0^{D},9$ ($\frac{9}{10}$ de la force électromotrice d'un élément Daniell) ; si la différence des potentiels croît au delà de cette limite, le ménisque se relève (*Annales*, 5e série, t. V ; 1875.)

Supposons les fils A et B en communication métallique, le ménisque est en D ; si nous introduisons une différence de potentiel égale à V, de telle sorte que A soit positif, le ménisque s'abaisse et, pour le ramener à sa première position d'équilibre, il faudra exercer à la surface du mercure C une pression compensatrice que j'appelle p.

Pour une même valeur de V, quelle que soit la forme de l'électromètre capillaire, p est proportionnel à la dépression capillaire CD, si bien que la même table de graduation peut servir pour tous les appareils. La Table suivante est extraite du Mémoire de M. Lippmann (*Annales*, 5e série, t. V).

V.	p.	V.	p.
D	mm	D	mm
0,016.....	15	0,170.....	131
0,024.....	21,5	0,197.....	148
0,109.....	89	0,269.....	188,5
0,140.....	111	0,364.....	235

V.	p.	V.	p.
D	mm	D	mm
0,450.....	270,5	1,261.....	301
0,500.....	288	1,333.....	279
0,588.....	314	1,444.....	239
0,833.....	356,5	1,713.....	128
0,900.....	358,5	1,833.....	110
0,909.....	358,5	1,888.....	104
1 daniell.....	353	2,000.....	94

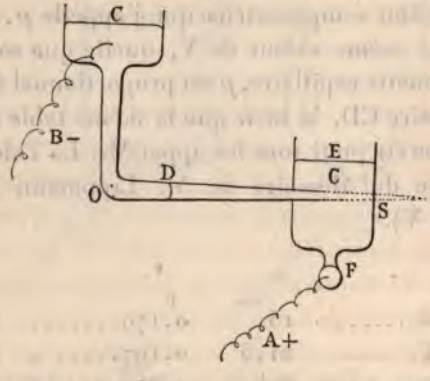
Cette Table de graduation convient pour un électromètre dans lequel la colonne mercurielle soulevée par les forces capillaires est égale à 750^{mm}. Si h désigne, en millimètres, la hauteur de la colonne soulevée dans un autre appareil, il faudra, pour avoir la Table de graduation de cet électromètre, multiplier les nombres qui précèdent par le rapport $\frac{h}{750}$.

II.

ÉTUDE DE L'ÉLECTROMÈTRE CAPILLAIRE A TUBE CONIQUE HORIZONTAL.

Soit (*fig.* 2) un tube conique horizontal qui est coudé

Fig. 2.



et élargi en forme de large cuvette; soit S le sommet

idéal du cône; en réalité, le tube est ouvert au sein d'un flacon contenant de l'eau acidulée et du mercure en F; CD est du mercure, et D est la surface de séparation du mercure et de l'eau acidulée. Je désigne par a la distance CO, par b la distance OS, et par x la distance OD. L'équation d'équilibre sera

$$a = \frac{A}{(b-x)\sin\alpha};$$

α est l'angle du cône; je néglige la pression de l'eau acidulée, ce qui revient à diminuer la quantité a et à prendre

$$a = OC - \frac{EG}{13,6}.$$

A la condition d'avoir

$$a > \frac{A}{b\sin\alpha},$$

il y aura toujours une position d'équilibre en D, et une seule; elle est définie par l'équation

$$x = b - \frac{A}{a\sin\alpha}.$$

Si l'on fait varier V, A varie, et le ménisque se déplace de

$$-\Delta x = \Delta V \frac{dA}{dV}\frac{1}{a\sin\alpha}.$$

Le mercure F étant positif, et CD négatif, $\frac{dA}{dV}$ est une quantité positive, tant que V ne dépasse pas $0^{D},9$; donc le mercure se déplace dans le sens DO.

Calculons le déplacement du ménisque lorsque V est égal à un millième de Daniell.

D'après la Table rapportée page 2, $0^{D},001$ est compensé par une pression de 1^{mm} de mercure, la dépression étant normalement 750^{mm}, c'est-à-dire que la quantité A aug-

mente de la sept cent cinquantième partie de sa valeur, quand on intercale $0^{v},001$.

Donc pour $\Delta V = 0^{v},001$,

$$\Delta A = \frac{A}{750},$$

et par suite

$$-\Delta x = \frac{1}{750}\frac{A}{a}\frac{1}{\sin\alpha}.$$

J'appelle r le rayon du tube au point D, alors

$$a = \frac{A}{r},$$

et

$$r = \frac{A}{a};$$

donc le déplacement $-\Delta x$ est égal en valeur absolue à

$$-\Delta x = \frac{1}{750}\frac{r}{\sin\alpha},$$

quand la différence de potentiel intercalée est égale à $0^{v},001$; dans cette expression Δx et r sont évalués en millimètres.

Si donc, pour une valeur donnée de l'angle α, on prend a suffisamment petit, c'est-à-dire r suffisamment grand, on pourra augmenter autant qu'on le voudra la sensibilité de l'appareil; le déplacement du ménisque pour une différence de potentiel égale à la millième partie de la force électromotrice d'un élément Daniell deviendra *visible à l'œil nu*.

Dans la pratique, cet accroissement de la sensibilité ne peut être indéfini; car la dépression a ne peut diminuer en deçà d'une certaine limite, sans quoi le diamètre du ménisque augmenterait dans des proportions telles que, les actions capillaires ne s'exerçant plus, la surface de séparation tendrait à devenir horizontale.

Si $\alpha = 0$, le tube est cylindrique, et la sensibilité est théoriquement infiniment grande, mais l'équilibre devient indifférent; si l'on se sert d'un tube cylindrique, pour une petite différence de potentiel, le ménisque subit un déplacement considérable, mais le mouvement est très lent, et ce n'est qu'après un temps d'une grande durée que le ménisque prend une position d'équilibre.

III.

DESCRIPTION DE L'ÉLECTROMÈTRE CAPILLAIRE A TUBE CONIQUE HORIZONTAL.

L'appareil que je vais décrire est celui qui m'a servi pour étudier la distribution du potentiel dans des masses liquides traversées par des courants permanents; il peut évaluer une différence de potentiel plus petite que $0^{D},9$ avec une approximation égale à un millième de Daniell. La sensibilité de cet électromètre est donc comparable à celle de l'électromètre capillaire de M. Lippmann, et cependant sa simplicité est telle qu'on peut le construire très facilement dans un laboratoire.

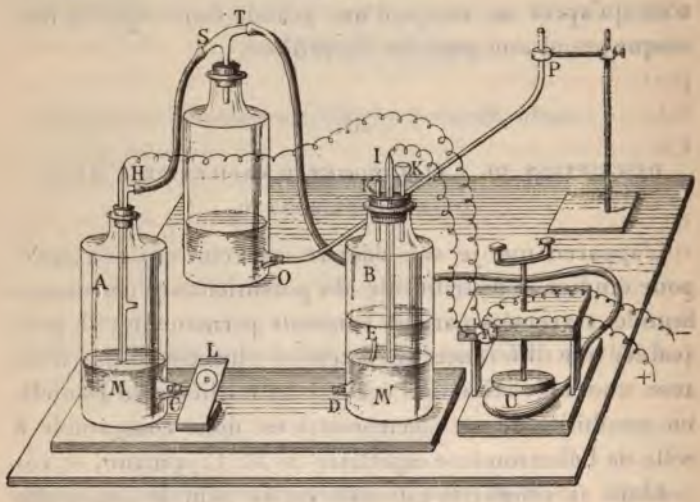
Deux flacons A et B (*fig.* 3) sont munis de deux tubulures latérales fermées par des bouchons de liège, auxquels est fixé un tube à thermomètre CDE, dont le réservoir a été coupé; le tube a été effilé et recourbé en E.

La portion GD (*fig.* 4) est sensiblement cylindrique; elle est reliée à la partie CF par une surfaee que l'on peut considérer comme l'enveloppe de plusieurs cônes dont l'angle passe par un maximum; l'angle est nul au point F, il passe en F′ par un maximum voisin de 45°, et redevient nul au point G. Entre F′ et G, en un point qu'une étude ultérieure de l'appareil fera connaître, on fixe un repère R, soit une petite bande de papier coupée très nettement et collée sur le tube. Le bouchon de liège D est préservé, par la masse de mercure M′, de tout contact avec l'eau acidulée

du flacon B; celle-ci contient un dixième de son volume d'acide sulfurique.

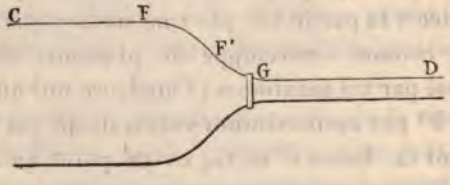
Deux tubes de platine H et I, scellés dans deux tubes de

Fig. 3.



verre plongent dans les masses mercurielles M et M′; le fil I est ainsi soustrait au contact de l'eau acidulée. Ces deux fils sont en communication avec les bornes 1 et 2 d'un

Fig. 4.



commutateur. La borne 1 communique avec le pôle négatif de la pile dont on veut mesurer la force électromotrice; la borne 3 communique avec le pôle positif. Si le levier

métallique du commutateur repose sur la borne 1, le ménisque demeure au repère dans sa position d'équilibre normale ; mais si, par l'intermédiaire du levier, on fait communiquer les bornes 2 et 3, on intercale entre les deux masses mercurielles M et M′ une différence de potentiel égale à la force électromotrice de la pile, et le ménisque se déplace du côté de M. En H, le tube de verre porte une tubulure latérale mise en communication par un tube de caoutchouc avec le compresseur et le manomètre. Celui-ci est un manomètre à eau à tube incliné. La pression compensatrice, correspondante à $0^{m},001$, est égale, en mercure, à la sept cent cinquantième partie de la dépression capillaire ; or, dans l'appareil qui m'a servi, cette dépression était de $0^{m},01$ environ ; une pression égale à la sept cent cinquantième partie de $0^{m},01$ de mercure n'est pas visible à un manomètre à mercure : de là l'emploi du manomètre à eau. Le tube incliné OP porte une division en parties égales, de longueur arbitraire ; la branche P s'ouvre dans l'air.

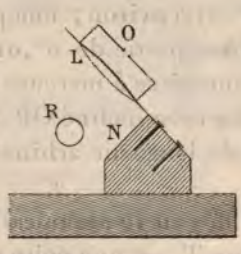
Le compresseur, mis en communication avec le manomètre par la tubulure T, est une poire en caoutchouc que l'on peut serrer dans une presse à vis.

Pour monter l'appareil, on fixe le tube à ses deux bouchons, puis l'extrémité E est effilée et recourbée, et, cette opération faite, le tube est fixé aux deux flacons. On verse du mercure en M′, on adapte le bouchon qui porte les tubes I, K et K′, et l'on verse simultanément du mercure dans le flacon A, de l'eau acidulée dans le flacon B par le tube à entonnoir K ; l'air s'échappe par le tube K′. En insufflant un peu d'air dans le flacon A, on engage le mercure dans le tube capillaire, jusqu'à ce qu'il sorte un filet par l'extrémité E ; la pression atmosphérique étant rétablie en A, le mercure revient sur lui-même dans le tube DE et est suivi par l'eau acidulée. On continue de verser soit du mercure en M, soit de l'eau acidulée en B,

de manière que le ménisque s'arrête dans le voisinage du point G (*fig.* 4). On choisit alors la position du repère R, telle que, l'équilibre du ménisque étant bien stable en ce point, une faible diminution de pression en A donne un déplacement très apparent du ménisque. Pour cette étude, il faut fixer le bouchon qui porte le fil de platine H, faire communiquer métalliquement les deux fils I et H, et se servir du compresseur et du manomètre.

Le repère une fois fixé, on place devant lui une loupe L munie d'un œilleton O, pour assurer la direction du rayon visuel (*fig.* 5). La loupe et l'œilleton sont portés

Fig. 5.



par une lame rectangulaire vissée sur une pièce de bois N adhérente à la planchette qui supporte tout l'appareil. Grâce au poids du mercure, les flacons ne peuvent se déplacer sous l'influence des trépidations extérieures, et les différentes parties conservent toujours leurs positions respectives.

IV.

GRADUATION.

On gradue très facilement l'appareil en se servant de la Table construite par M. Lippmann (rapportée p. 257).

On intercale un élément Daniell entre les deux bornes 3 et 1 du commutateur, et l'on fait jouer celui-ci; aussitôt le ménisque se déplace et ne revient au repère que sous

l'action d'une pression p_0 mesurée en prenant pour unité la longueur arbitraire d'une division du tube manométrique PO.

Soit P_0 la pression inscrite dans la Table (p. 257), correspondante à la force électromotrice d'un élément Daniell; soit P la pression qui, dans cette même Table, correspond à un potentiel V, et p la pression que l'on mesurerait au manomètre PO, si cette force électromotrice V était intercalée entre les bornes 3 et 1; nous aurons évidemment

$$\frac{p}{p_0} = \frac{P}{P_0} \quad \text{et} \quad p = P\frac{p_0}{P}.$$

Dans l'appareil qui a servi à mes expériences,

$$p_0 = 215^{\text{div}};$$

d'autre part,

$$P_0 = 353^{\text{mm}}.$$

Par une interpolation qu'il est facile d'imaginer, on obtiendra les différences de potentiel correspondantes aux pressions compensatrices exprimées en divisions du manomètre.

La Table suivante donne les potentiels qui correspondent aux pressions variant de 5 divisions en 5 divisions.

p. div	V. D	p. div	V. D
		65.....	0,127
0.....	0,000	70.....	0,138
5.....	0,008	75.....	0,149
10.....	0,017	80.....	0,160
15.....	0,025	85.....	0,172
20.....	0,033	90.....	0,185
25.....	0,042	95.....	0,197
30.....	0,052	100.....	0,210
35.....	0,062	105.....	0,222
40.....	0,072	110.....	0,236
45.....	0,082	115.....	0,251
50.....	0,092	120.....	0,266
55.....	0,104	125.....	0,283
60.....	0,115	215.....	1 daniell

V.

Comme tous les électromètres capillaires, l'appareil à tube conique horizontal exige quelques précautions que l'usage enseigne rapidement.

Si l'appareil reste longtemps sans fonctionner, l'eau acidulée ne mouille plus le tube; il faut alors, en décomprimant la poire de caoutchouc, aspirer l'eau acidulée du côté de la masse mercurielle, sans cependant la laisser pénétrer dans le flacon A; on répète cette opération jusqu'à ce que, le levier du commutateur s'appuyant sur la borne 1, le ménisque obéisse bien à la moindre variation de pression; il doit se déplacer lentement et régulièrement dans un sens ou dans l'autre.

Si le ménisque résiste, il faut chasser un filet de mercure par la pointe effilée E, puis, en décomprimant, on laisse revenir l'eau acidulée dans le tube.

Au moment de chaque observation, il est utile de protéger le flacon A avec un écran, pour éviter les variations de la température de l'air qui y est contenu sous l'influence du voisinage de l'observateur; ces variations de la température auraient pour conséquence des variations de pression qui pourraient nuire à la régularité des observations.

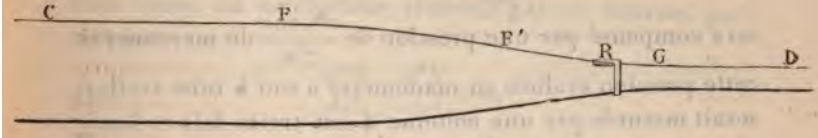
VI.

En apportant à l'appareil représenté par la *fig.* 3 quelques modifications de détail, tout en augmentant la sensibilité, on en fera un appareil plus commode et plus élégant; mais en même temps il sera plus difficile de le construire dans un laboratoire:

1° Au tube thermométrique CFGD (*fig.* 4), on substituera un tube construit spécialement dans lequel l'angle α varie plus lentement. Ce tube est représenté *fig.* 6. On

aura une bien plus grande latitude pour choisir, entre F′ et G, la position du repère. Calculons quel doit être l'angle α pour que le déplacement du ménisque soit visible

Fig. 6.



à l'œil nu, pour un potentiel de $0^{D},001$, intercalé entre les masses mercurielles M et M′.

Nous avons trouvé (p. 260)

$$-\Delta x = \frac{1}{750}\,\frac{r}{\sin\alpha}.$$

Pour que $-\Delta x$ soit vu à l'œil nu, il doit être égal à $\frac{1}{5}$ de millimètre environ; supposons la dépression capillaire égale à $0^{m},01$, le rayon r du ménisque sera égal à $0^{mm},45$, et l'on doit avoir

$$\sin\alpha = \frac{5\times 0,45}{750},$$

et

$$\alpha = 10' \text{ environ.}$$

2° Au repère en papier, on substituera un cercle en platine portant un prolongement à bord biseauté sur lequel on a tracé des divisions équidistantes de $\frac{1}{10}$ de millimètre; on observera avec une loupe grossissant 10 fois les objets.

Grâce à ces deux modifications, on pourrait voir à *travers la loupe* le déplacement du ménisque correspondant à un dix-millième de daniell. Il reste à évaluer la pression compensatrice correspondante.

3° On se servira d'un manomètre de Kretz à eau alcoolisée et essence de térébenthine, qui est vingt-neuf fois plus

sensible qu'un manomètre à eau. En supposant toujours une dépression capillaire de $0^m,010$ et par suite un ménisque dont le rayon est $0^{mm},45$, la force électromotrice de $0^D,001$ sera compensée par une pression mesurée par une colonne mercurielle égale à $\frac{0^m,010}{750}$; le potentiel équivalent à $0^D,0001$ sera compensé par une pression de $\frac{0^m,001}{750}$ de mercure; et cette pression évaluée au manomètre à eau à tube vertical serait mesurée par une colonne d'eau treize fois et demie plus grande; enfin, évaluée au manomètre de Kretz, elle sera mesurée par un déplacement de la surface de séparation des deux liquides (eau alcoolisée et térébenthine), vingt-neuf fois plus considérable.

La pression compensatrice pour $0^D,0001$ serait donc compensée au manomètre de Kretz par un déplacement de

$$\frac{13,5 \times 0^m,029}{750},$$

environ un demi-millimètre; quantité bien appréciable sur une échelle graduée en millimètres et demi-millimètres.

L'appareil construit avec ces modifications mesurerait donc des potentiels plus petits que les $\frac{9}{10}$ de la force électromotrice d'un élément Daniell, avec une approximation de $0^D,0001$ près.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE DE LA DISTRIBUTION DU POTENTIEL DANS DES MASSES LIQUIDES TRAVERSÉES PAR DES COURANTS ÉLECTRIQUES PERMANENTS.

I.

CAS D'UNE LAME RECTANGULAIRE.

Soit une lame liquide OO'Y Y' (*fig.* 7) indéfinie dans le sens OY, et dont la longueur OO' est égale à π, ce qui déter-

mine l'unité de longueur. Désignons par $\pm V_0$ les potentiels constants de deux électrodes qui communiquent chacune avec un pôle d'une pile.

L'équation différentielle des courbes de niveau s'obtiendra en écrivant que la densité électrique est nulle en tout point du conducteur traversé par un courant permanent :

$$\frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} = 0,$$

et

$$V = \varphi(x + y\sqrt{-1}) + \psi(x - y\sqrt{-1})$$

sera une solution de cette équation, les fonctions φ et ψ étant prises arbitrairement.

Les courbes de niveau seront normales à OO′, et V ne doit pas changer de signe quand on remplace $+y$ par $-y$: donc les fonctions φ et ψ sont identiques; de plus V doit demeurer constant si on transforme x en $-x$; V doit s'annuler pour $x = \frac{\pi}{2}$, quel que soit y, et enfin V doit tendre vers O, quand y augmente indéfiniment.

La fonction

$$V = M \log \frac{e^y + e^{-y} + 2\cos x}{e^y + e^{-y} - 2\cos x}$$

satisfait à toutes ces conditions.

Si l'on remplace la somme des exponentielles par un cosinus d'angle imaginaire,

$$e^y + e^{-y} = 2\cos y\sqrt{-1},$$

V se mettra sous la forme

$$V = M \log \cot \frac{x + y\sqrt{-1}}{2} + M \log \cot \frac{x - y\sqrt{-1}}{2}.$$

C'est donc une solution de l'équation différentielle; et cette

solution satisfait à toutes les autres conditions particulières au problème étudié spécialement.

Si l'on désigne par α le demi-diamètre de l'électrode suivant OX, α est toujours un nombre fort petit,

$$V_0 = M \log \cot^2 \frac{\alpha}{2},$$

et l'équation des courbes de niveau est définitivement

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\log \dfrac{e^y + e^{-y} + 2\cos x}{e^y + e^{-y} - 2\cos x}}{\log \cot^2 \dfrac{\alpha}{2}}.$$

Il est aisé de voir que, si α est très petit, le contour de l'électrode est circulaire. L'équation de ce contour est, quel que soit α,

$$\frac{e^y + e^{-y} + 2\cos x}{e^y + e^{-y} - 2\cos x} = \cot^2 \frac{\alpha}{2}.$$

Si α est petit, x et y seront encore plus petits, et nous pourrons développer l'exponentielle et le cosinus suivant les puissances de x et de y, en négligeant celles de degré supérieur au second, ce qui donnera pour équation de l'électrode

$$\frac{1}{2} y^2 \left(\cot^2 \frac{\alpha}{2} - 1\right) + \frac{1}{2} x^2 \left(\cot^2 \frac{\alpha}{2} + 1\right) = 1.$$

C'est un cercle, si $\cot^2 \dfrac{\alpha}{2}$ est très grand par rapport à l'unité, c'est-à-dire si α est suffisamment petit.

A une constante près, le potentiel en chaque point de la lame sera représenté par le nombre

$$N = \log \frac{e^y + e^{-y} + 2\cos x}{e^y + e^{-y} - 2\cos x},$$

le logarithme étant un logarithme ordinaire.

Le Tableau suivant donne ces nombres pour des points du plan dont les coordonnées vont en augmentant de $\frac{\pi}{18}$, c'est-à-dire de la neuvième partie de la demi-largeur de la lame, soit un neuvième de OA.

	0.	$\frac{\pi}{18}$.	$\frac{2\pi}{18}$.	$\frac{3\pi}{18}$.	$\frac{4\pi}{18}$.	$\frac{5\pi}{18}$.	$\frac{6\pi}{18}$.	$\frac{7\pi}{18}$.	$\frac{8\pi}{18}$.	$\frac{9\pi}{18}$.
0.....	//	212	151	115	88	66	48	31	15	0
$\frac{\pi}{18}$.....	212	182	141	110	85	65	47	30	15	0
$\frac{2\pi}{18}$....	152	143	121	99	79	61	44	29	14	0
$\frac{3\pi}{18}$....	118	114	102	86	71	55	41	27	13	0
$\frac{4\pi}{18}$....	95	92	84	74	62	49	37	24	12	0
$\frac{5\pi}{18}$....	77	75	70	62	53	43	32	22	12	0
$\frac{6\pi}{18}$....	64	62	58	53	45	37	28	19	9	0
$\frac{7\pi}{18}$....	53	52	49	44	38	32	24	16	8	0
$\frac{8\pi}{18}$....	44	43	41	37	32	27	21	14	7	0
$\frac{9\pi}{18}$ ...	37	36	34	31	27	23	17	12	6	0

Les nombres inscrits dans ce Tableau sont les nombres N multipliés par 100.

II.

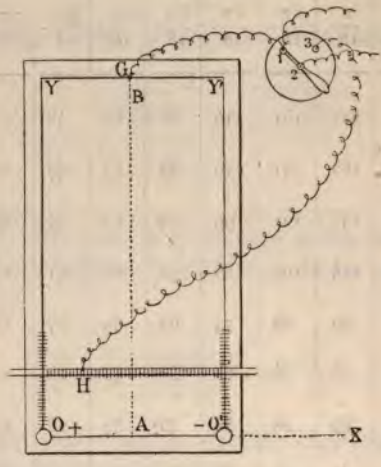
ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

Une lame de verre bien plane est large de $0^m,28$, longue de $0^m,36$. Sur les bords, on a coulé quatre bandes de brai, matière qui reste adhérente au verre; on obtient ainsi une

sorte de bassin plat rectangulaire dont la largeur est $0^m,26$, et la longueur $0^m,34$ (*fig.* 7).

Aux deux points O et O′ sont, aux trois quarts noyés dans le brai, deux cylindres en cuivre constituant les électrodes ;

Fig. 7.



leur diamètre est $0^m,003$. Le bassin étant bien horizontal, on y verse une solution de sulfate de cuivre.

Le point G, milieu de YY′, est en communication constante avec la borne 1 du commutateur. Sur les côtés OY et O′Y′ sont deux règles graduées en parties égales à $\frac{1}{18}$ de la longueur OO′ ; si donc $OO' = \pi$, chaque division vaut $\frac{\pi}{18}$. Une règle en bois CD porte dix-neuf crans équidistants de cette même quantité $\frac{AB}{18}$.

On promène la règle sur les rebords en brai, parallèlement à OO′, les crans extrêmes coïncidant simultanément l'un avec une division de OY, l'autre avec la même division de O′Y′ ; un fil de cuivre H est fixé successivement aux

dix premiers crans de la règle, à partir de la gauche; ce fil H communique avec la borne 3 du commutateur.

Si l'on fait jouer celui-ci, on intercale, entre l'eau acidulée et le mercure, une force électromotrice égale à la différence des potentiels des points H et G; comme nous considérons tous les points de AB comme étant au potentiel zéro, la pression compensatrice, qui ramènera le ménisque au repère, mesurera le potentiel au point H.

Dans l'une de mes expériences, l'épaisseur de la lame liquide était $0^{m},004$; les potentiels étaient maintenus constants en O et en O′ par un élément Daniell, de petite dimension, monté aux deux sulfates. Voici les pressions compensatrices, mesurées en des points dont les coordonnées varient de $\frac{\pi}{18}$ en $\frac{\pi}{18}$.

»	115	89	70	55	45	33	22	10
115	104	84	68	54	45	32	22	10
90	85	74	61	49	40	30	20	10
71	70	63	54	45	37	27	18	9
60	59	55	50	40	34	25	18	9
50	49	45	41	36	30	25	15	8
42	42	40	35	30	25	20	12	6
37	35	34	29	27	22	18	11	5
30	30	29	25	22	20	15	10	5
25	25	25	22	20	17	12	9	4

Au moyen de la Table de correspondance donnée page 265, on calcule les potentiels en chacun de ces points et l'on forme une Table de nombres qui doivent être proportionnels aux nombres inscrits dans le Tableau (p. 271).

Pour des points identiques du plan, le rapport du potentiel observé au nombre de la page 271 est 0,00120; donc, en multipliant les nombres du Tableau calculé (p. 271) par 0,00120, nous aurons les potentiels indiqués par la théorie.

La comparaison des potentiels calculés et observés est satisfaisante.

	$x=0$.		$x=\frac{\pi}{18}$.		$x=\frac{2\pi}{18}$.		$x=\frac{3\pi}{18}$.		$x=\frac{4\pi}{18}$.		$x=\frac{5\pi}{18}$.		$x=\frac{6\pi}{18}$.		$x=\frac{7\pi}{18}$.		$x=\frac{8\pi}{18}$.		$x=\frac{9\pi}{18}$.	
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
$y=0\ldots$	//	//	0,251	0,254	0,182	0,181	0,138	0,138	0,104	0,106	0,082	0,079	0,058	0,058	0,037	0,037	0,017	0,018	//	//
$y=\frac{\pi}{18}\ldots$	0,251	0,254	0,220	0,218	0,170	0,169	0,134	0,132	0,102	0,102	0,082	0,078	0,056	0,056	0,037	0,036	0,017	0,018	//	//
$y=\frac{2\pi}{18}\ldots$	0,185	0,184	0,172	0,172	0,147	0,145	0,118	0,119	0,090	0,087	0,072	0,073	0,052	0,053	0,033	0,035	0,017	0,017	//	//
$y=\frac{3\pi}{18}\ldots$	0,140	0,142	0,138	0,137	0,122	0,122	0,102	0,103	0,082	0,085	0,066	0,066	0,046	0,049	0,030	0,032	0,015	0,016	//	//
$y=\frac{4\pi}{18}\ldots$	0,115	0,114	0,113	0,110	0,104	0,101	0,092	0,089	0,072	0,074	0,060	0,059	0,042	0,044	0,030	0,029	0,015	0,014	//	//
$y=\frac{5\pi}{18}\ldots$	0,092	0,092	0,090	0,090	0,082	0,084	0,074	0,074	0,064	0,064	0,052	0,052	0,042	0,038	0,025	0,026	0,013	0,014	//	//
$y=\frac{6\pi}{18}\ldots$	0,076	0,077	0,076	0,077	0,072	0,070	0,062	0,064	0,052	0,054	0,042	0,044	0,033	0,034	0,020	0,023	0,010	0,011	//	//
$y=\frac{7\pi}{18}\ldots$	0,066	0,064	0,062	0,064	0,060	0,059	0,050	0,049	0,046	0,046	0,037	0,038	0,030	0,029	0,018	0,019	0,008	0,010	//	//
$y=\frac{8\pi}{18}\ldots$	0,052	0,053	0,052	0,053	0,050	0,049	0,042	0,044	0,037	0,038	0,033	0,032	0,025	0,025	0,017	0,017	0,008	0,008	//	//
$y=\frac{9\pi}{18}\ldots$	0,042	0,044	0,042	0,044	0,042	0,041	0,037	0,037	0,033	0,032	0,028	0,028	0,020	0,020	0,015	0,014	0,007	0,007	//	//

III.

CAS D'UNE MASSE LIQUIDE PAR DEUX PLANS PARALLÈLES.

Soit (*fig.* 8) une masse liquide limitée par deux plans parallèles verticaux que je suppose indéfinis dans les sens OX, OX′ et OY; le plan horizontal OXBA$_1$X′ est la surface terminale du liquide. Aux deux points O et A$_1$, sur une perpendiculaire commune aux deux faces, sont deux électrodes sphériques de petit diamètre : l'une O est maintenue par une pile au potentiel V_0, l'autre A$_1$ au potentiel $-V_0$, et tous les points du plan vertical CB sont au potentiel o.

Soit une électrode dans une masse liquide indéfinie; si x_1, y_1, z_1 sont les coordonnées du centre de l'électrode à laquelle je suppose de petites dimensions, le potentiel sera, en tout point (x, y, z),

$$V = \frac{M}{r},$$

en posant

$$r^2 = (x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 + (z - z_1)^2.$$

Cette fonction V satisfait, en effet, à l'équation différentielle

$$\frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = 0,$$

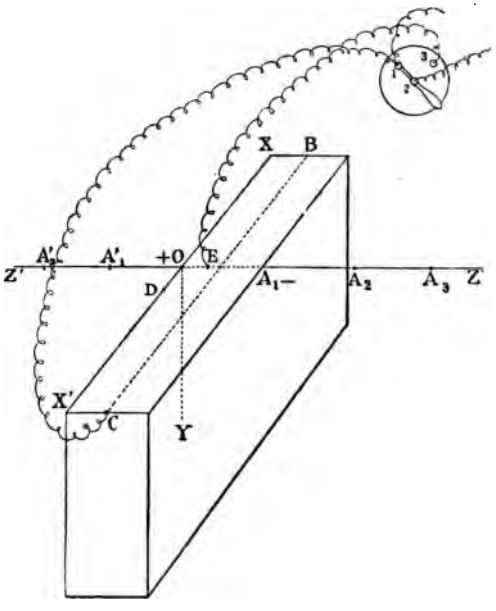
qui exprime que la densité électrique est nulle à l'intérieur de tout conducteur traversé par un courant électrique permanent. De plus, si r augmente indéfiniment, le potentiel devient nul; c'est donc bien la solution de la question. La constante M se déduit du rayon α de l'électrode et du potentiel V_0 de la surface de l'électrode.

Je désigne l'épaisseur OA_1 de la masse liquide par

$$\pi = 3,1416,$$

ce qui définit l'unité de longueur; je suppose la masse liquide indéfinie dans le sens OZ et OZ', et aux points A_1, A_2, A_3, ...; A'_1, A'_2, A'_3, ..., situés à droite et à gauche du point O, à des distances π, 2π, 3π, ..., j'imagine des électrodes positives aux points d'indice pair, et au potentiel $+V_0$; et des électrodes négatives au poten-

Fig. 8.



tiel $-V_0$, en tous les points d'indice impair; soit α le rayon de toutes ces électrodes; α est un nombre fort petit.

Si je désigne par r_0 le rayon vecteur d'un point P, par

r_n sa distance au point A_n et par r'_n sa distance au point A'_n, le potentiel au point P sera

$$(1)\quad \begin{cases} V = M\left[\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_1}\right) + \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r'_1}\right)\right. \\ \qquad\qquad \left. + \left(\frac{1}{r'_2} - \frac{1}{r_3}\right) + \left(\frac{1}{r_4} - \frac{1}{r'_3}\right) + \dots\right]. \end{cases}$$

On aperçoit facilement la loi de formation de cette série. Cette série est convergente, car les termes entre parenthèses sont alternativement positifs et négatifs, et le terme général $\frac{1}{r_n} - \frac{1}{r'_{n-1}}$ tend vers o quand n augmente indéfiniment.

Du reste, la fonction définie par l'équation (1) satisfait à l'équation différentielle

$$\frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V}{dz^2} = 0.$$

Si le point P est sur le plan médian BC, $r_0 = r_1, r_2 = r'_1, \dots$ et $V = 0$.

Enfin les surfaces définies par cette équation (1) sont normales aux plans verticaux passant par les points O, A_1, A_2, ...

Donc, si nous ne considérons que les points de l'espace compris entre les deux plans O et A_1, les surfaces de niveau définies par l'équation (1) doivent coïncider avec les surfaces de niveau dues aux deux seules électrodes positive et négative, O et A_1.

L'équation (1) est donc la solution du problème proposé.

La constante M sera déterminée par la condition $V = V_0$ pour $r_0 = \alpha$, $r_n = r'_n = n\pi$, ce qui n'est vrai que pour une très petite valeur de α.

Alors

$$V_0 = M\left[\frac{1}{\alpha} - \frac{2}{\pi}\left(\frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots\right)\right],$$

$$V_0 = M\left(\frac{1}{\alpha} - \frac{2\log 2}{\pi}\right) = M\left(\frac{1}{\alpha} - 0{,}441\right).$$

La série $\frac{1}{1} - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots$ n'est autre chose que le logarithme népérien de 2.

Donc

$$(2)\qquad \frac{V}{V_0} = \frac{\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r_1}\right) + \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r'_1}\right) + \left(\frac{1}{r'_2} - \frac{1}{r_3}\right) + \left(\frac{1}{r_4} - \frac{1}{r'_3}\right) + \dots}{\frac{1}{\alpha} - 0{,}441}.$$

J'ai calculé des nombres proportionnels aux potentiels des différents points de OA_1 et OX.

1° *Potentiels sur* OX. — Soit x l'abscisse d'un point P pris sur OX; j'appelle θ_n l'angle que fait PA_n avec OZ; on a

$$x = r_n \sin\theta_n = n\pi \operatorname{tang}\theta_n,$$

d'où

$$\frac{1}{r_n} = \frac{1}{x} \sin \operatorname{arc\,tang} \frac{x}{n\pi}.$$

Du reste,

$$\frac{1}{r'_n} = \frac{1}{r_n},$$

et l'équation (2) devient

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\frac{1}{x}\left[1 - 2\left(\sin\operatorname{arc\,tang}\frac{x}{\pi} - \sin\operatorname{arc\,tang}\frac{x}{2\pi} + \sin\operatorname{arc\,tang}\frac{x}{3\pi} - \dots\right)\right]}{\frac{1}{\alpha} - 0{,}441}.$$

Tant que x est très petit, $\frac{x}{\pi}$, $\frac{x}{2\pi}$, ..., $\frac{x}{n\pi}$ sont des arcs très petits qui se confondent avec leurs sinus et leurs tangentes; alors, pour des points très rapprochés des électrodes,

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\frac{1}{x} - \frac{2}{\pi}\log 2}{\frac{1}{\alpha} - 0{,}441} = \frac{\frac{1}{x} - 0{,}441}{\frac{1}{\alpha} - 0{,}441}.$$

Si le point P s'éloigne quelque peu sur OX, l'approximation devient insuffisante.

Je représente par Δ_n la différence entre la tangente et le sinus de l'angle θ_n.

$$\Delta_n = \frac{x}{n\pi} - \sin \text{arc tang} \frac{x}{n\pi}.$$

Ces différences se calculent au moyen d'une Table des sinus et des tangentes trigonométriques des arcs de degré en degré; tant que x ne dépasse pas π ou 2π, c'est-à-dire une fois ou deux l'épaisseur de la lame, dès que n augmente, Δ_n s'évanouit rapidement.

On a alors exactement

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\frac{1}{x}[1 + 2(\Delta_1 - \Delta_2 + \Delta_3 - \Delta_4 + \ldots)] - 0{,}441}{\frac{1}{\alpha} - 0{,}441}.$$

La série $\Delta_1 - \Delta_2 + \Delta_3 - \Delta_4$ est très convergente, et le calcul se fait rapidement.

Aux différents points de OX, les potentiels seront proportionnels aux nombres

$$(3) \quad N = \frac{1}{x}[1 + 2(\Delta_1 - \Delta_2 + \Delta_3 - \Delta_4 + \ldots)] - 0{,}441.$$

J'ai fait successivement x égal à $\frac{\pi}{18}, \frac{2\pi}{18}, \cdots$ jusqu'à $\frac{9\pi}{18}$.

x.	N.	x.	N.
$\frac{\pi}{18}\cdots$	5,289	$\frac{6\pi}{18}\cdots$	0,543
$\frac{2\pi}{18}\cdots$	2,424	$\frac{7\pi}{18}\cdots$	0,416
$\frac{3\pi}{18}\cdots$	1,477	$\frac{8\pi}{18}\cdots$	0,325
$\frac{4\pi}{18}\cdots$	1,006	$\frac{9\pi}{18}\cdots$	0,253
$\frac{5\pi}{18}\cdots$	0,726		

2° *Potentiel sur* OA_1. — Tant que le point P reste à gauche du plan BC, le potentiel est positif; il devient négatif à droite de BC.

Supposons $z < \frac{\pi}{2}$; alors $r_n = n\pi - z$, $r'_n = n\pi + z$, et l'équation (2) devient

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha} - 0{,}441}\left[\frac{1}{z} - \left(\frac{1}{\pi - z} + \frac{1}{\pi + z}\right) + \left(\frac{1}{2\pi - z} + \frac{1}{2\pi + z}\right) - \left(\frac{1}{3\pi - z} + \frac{1}{3\pi + z}\right) + \cdots\right];$$

je remarque que le terme général de la série peut s'écrire

$$\frac{1}{n\pi - z} + \frac{1}{n\pi + z} = \frac{2n\pi}{n^2\pi^2 - z^2};$$

il est affecté tantôt du signe + si n est pair, tantôt du signe — si n est impair.

Si z est très petit, le terme général ne diffère pas sensiblement de $\frac{2}{n\pi}$, et quel que soit z, si n est suffisamment

grand, le terme général tend vers $\frac{2}{n\pi}$; la différence entre le terme général et $\frac{2}{n\pi}$ sera

$$\frac{2z^2}{\pi}\Delta_n = \frac{2z^2}{n\pi(n^2\pi^2 - z^2)},$$

en posant

$$\Delta_n = \frac{1}{n(n^2\pi^2 - z^2)},$$

quantité qui sera affectée tantôt du signe +, tantôt du signe —, et qui s'évanouit rapidement quand n augmente.

Alors, si l'on remplace le terme général par $\frac{2}{n\pi} + \Delta_n$, on aura

$$\frac{V}{V_0} = \frac{\frac{1}{z} - 0{,}441 - \frac{2z^2}{\pi}(\Delta_1 - \Delta_2 + \Delta_3 - \Delta_4 + \ldots)}{\frac{1}{\alpha} - 0{,}441},$$

et les potentiels aux différents points de OA_1 seront proportionnels aux nombres

$$(4)\quad N' = \frac{1}{z} - 0{,}441 - \frac{2z^2}{\pi}(\Delta_1 - \Delta_2 + \Delta_3 - \Delta_4 + \ldots).$$

x.	N'.	x.	N'.
$\frac{\pi}{18}$....	5,287	$\frac{6\pi}{18}$....	0,442
$\frac{2\pi}{18}$....	2,417	$\frac{7\pi}{18}$....	0,276
$\frac{3\pi}{18}$....	1,453	$\frac{8\pi}{18}$....	0,132
$\frac{4\pi}{18}$....	0,961	$\frac{9\pi}{18}$....	0,000
$\frac{5\pi}{18}$....	0,657		

IV.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

Le conducteur était une dissolution étendue de sulfate de cuivre renfermée dans une cuve en verre de la contenance d'environ 7^{lit}, et dont voici les dimensions : épaisseur $0^m,093$, profondeur $0^m,250$, largeur $0^m,300$.

En O et en A_1, milieux des deux côtés du rectangle dessiné par la surface libre du liquide, étaient les deux électrodes, deux fils de cuivre de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre. De chaque côté de O étaient deux règles graduées en parties égales à $\frac{OA_1}{18}$, c'est-à-dire $\frac{\pi}{18}$, si π désigne l'épaisseur de la masse liquide.

Une règle graduée, pouvant se poser suivant OA, portait des crans équidistants de $\frac{OA_1}{18}$, et à chacun de ces crans on pouvait fixer un fil métallique plongeant dans le liquide.

Le point C était en communication permanente avec la borne 1 du commutateur, et un point tel que E, ou D, suivant les cas, communiquait avec la borne 3. On mesurait la pression compensatrice qui ramenait le ménisque au repère, quand, par le jeu du commutateur, on intercalait une différence de potentiel entre le mercure et l'eau acidulée de l'électromètre; si nous supposons le potentiel nul dans le plan BC, la pression compensatrice nous donne le potentiel au point exploré E ou D.

Dans l'une de mes expériences, le courant était dû à deux éléments Daniell accouplés en batterie; les pressions compensatrices étaient :

Lignes.	$\frac{\pi}{18}$.	$\frac{2\pi}{18}$.	$\frac{3\pi}{18}$.	$\frac{4\pi}{18}$.	$\frac{5\pi}{18}$.	$\frac{6\pi}{18}$.	$\frac{7\pi}{18}$.	$\frac{8\pi}{18}$.	$\frac{9\pi}{18}$.
OX...	46	23	14	11	7	5	4	3	2
OZ...	45	24	14	10	7	5	3	1	0

La Table de correspondance donne les potentiels aux différents points; et les nombres, résultats de l'observation, doivent être proportionnels aux nombres N et N′, pour des points identiques du plan. Le rapport de proportionnalité est en moyenne $\frac{1}{63}$; donc, si nous multiplions les nombres N et N′ par cette fraction $\frac{1}{63}$, nous aurons les potentiels calculés; et le Tableau suivant permet de faire la comparaison des deux résultats.

	LIGNE OX.		LIGNE OZ.	
	Observé.	Calculé.	Observé.	Calculé.
$\frac{\pi}{18}$.....	0,084	0,084	0,082	0,084
$\frac{2\pi}{18}$.....	0,038	0,038	0,040	0,038
$\frac{3\pi}{18}$.....	0,023	0,023	0,023	0,023
$\frac{4\pi}{18}$.....	0,018	0,016	0,017	0,015
$\frac{5\pi}{18}$.....	0,012	0,012	0,012	0,010
$\frac{6\pi}{18}$.....	0,008	0,009	0,008	0,007
$\frac{7\pi}{18}$.....	0,007	0,007	0,005	0,004
$\frac{8\pi}{18}$.....	0,005	0,005	0,002	0,002
$\frac{9\pi}{18}$.....	0,003	0,004	0,000	0,000

DESCRIPTION D'UN VASE THERMOMÉTRIQUE DESTINÉ A LA RECHERCHE DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES LIQUIDES AINSI QUE DES CORPS SOLIDES

(Lu à la Classe le 30 août 1813);

PAR M. LE COMTE DE RUMFORD,
Associé étranger de l'Institut Impérial de France, etc., etc. (1).

Plusieurs physiciens ont cherché à déterminer la chaleur spécifique de différents corps. C'est une partie de la Science qui est extrêmement intéressante et qui mérite très certainement d'être examinée avec le plus grand soin; mais les instruments qu'on a employés jusqu'à présent dans cette recherche délicate ont été trop imparfaits pour pouvoir donner des résultats satisfaisants.

J'ai l'honneur de mettre devant les yeux de la Classe un nouvel instrument que je viens de faire construire pour cette recherche et qui me paraît propre à faciliter les expériences et en même temps à donner à leurs résultats toute la précision qu'on pourra désirer.

L'instrument est extrêmement simple dans sa construction, et il suffit de le voir pour concevoir à l'instant comment on doit s'en servir, et pour voir que ses indications ne peuvent être qu'uniformes et satisfaisantes.

C'est une boule de verre d'environ 2^{po} en diamètre, soufflée à l'extrémité d'un tube de verre d'un petit calibre et, ensuite chauffée d'un côté et tirée en dedans, de manière à

---

(1) M. Truchot, professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Clermont, nous communique cette Note, qu'il a rencontrée dans les papiers de Mme de Rumford, conservés par M. de Chazelles.

former une espèce de vase double qui peut contenir environ 32^{gr} d'eau.

L'ouverture de ce vase est du côté opposé à celui où se trouve le tube; en pliant le tube de manière à en former deux branches parallèles, de différentes longueurs, la plus courte branche porte à son extrémité le vase resté debout et l'on peut le remplir d'un liquide quelconque.

La partie globulaire et creuse de la boule étant remplie d'alcool teint en rouge, et la longue branche du tube attachée à une échelle thermométrique, l'instrument devient un thermomètre à boule creuse, ou un *vase thermométrique,* qui est le nom que je lui ai donné.

Comme la quantité d'alcool contenue dans la boule creuse est très considérable comparée à celle qui est contenue dans le tube, la longue branche du tube ne porte que 13° de l'échelle de Fahrenheit; et comme ces 13° occupent 12^{po} sur l'échelle, j'ai pu facilement diviser chaque degré en 10 parties, et, en estimant les dixièmes de ces divisions, j'observe jusqu'au *centième* de 1° de Fahrenheit. La division la plus basse qui se trouve marquée sur l'échelle de l'instrument est celle de 50° F. et la plus haute est celle de 63° F.

Un petit réservoir soufflé à l'extrémité supérieure de la longue branche du tube reçoit l'alcool qui sort du tube chaque fois que l'instrument se trouve exposé à une température plus élevée que 63° F.

La boule creuse ou vase est fixée dans le milieu d'une petite boîte de bois qui a la forme d'un cube de 3^{po} et l'espace entre le vase et la paroi intérieure de la boîte est rempli d'*édredon*. La boîte est couverte en haut par un couvercle, formé de carton, couvert des deux côtés de feuilles d'étain très minces. La boîte est aussi couverte en dedans et en dehors de feuilles d'étain.

Les surfaces extérieures et intérieures de la boite et de

son couvercle sont couvertes par une mince feuille métallique, qui reste nette et propre afin de rendre l'influence des corps environnants sur l'instrument aussi petite que possible.

Lorsqu'on veut employer cet instrument pour déterminer la chaleur spécifique des corps, il faut commencer par déterminer le pouvoir calorifique de l'instrument même.

Voici les détails d'une expérience que je fis pour déterminer le pouvoir calorifique de l'instrument qui est devant les yeux de la Classe.

La température de l'instrument et celle de l'air de la chambre étant à 62°,6 F., 30^{gr},06 d'eau à la température de 55° F. furent versés avec soin dans le *vase thermométrique*. En trois minutes le refroidissement du vase fut à son maximum, et, pour lors, l'échelle de l'instrument marqua 50°,38 F.

30^{gr},06 d'eau à 55° avaient été chauffés à 59°,38 : ainsi la température de cette quantité d'eau avait été élevée de 4°,30 ; l'instrument qui avait fourni toute cette chaleur se trouvait refroidi de 62°,6 à 59°,38 : ainsi sa température avait été diminuée de 3°,22. De là on peut conclure que le pouvoir calorifique de l'instrument est égal à celui de 40^{gr},89 d'eau.

Ayant le pouvoir calorifique de l'instrument, on détermine facilement celui de toute autre substance, ou liquide, ou solide, que l'on place à une température convenable et connue dans le *vase*. Si la substance est solide, il serait nécessaire de placer préalablement dans le vase une certaine quantité d'eau ou d'un autre liquide, d'une chaleur spécifique connue, afin que le solide, se trouvant submergé dans un liquide, puisse acquérir plus promptement la température qu'il doit avoir.

Pour pouvoir mesurer très exactement la quantité d'un

liquide que je place seul dans le vase thermométrique, j'emploie une petite bouteille à bouchon de cristal qui contient la quantité nécessaire pour que le vase soit convenablement rempli. Cette petite bouteille contient 30^{gr} d'eau à la température de 58° F.

Pour refroidir ce liquide, je le tiens longtemps dans sa petite bouteille, submergé dans un grand baquet d'eau à une température connue et, à l'instant qu'il est sorti de l'eau froide, il est soigneusement vidé dans le vase, qui est couvert de suite avec son couvercle.

Les calculs qu'on établit sur les résultats de ces expériences pour en tirer parti sont trop connus de tous ceux qui s'occupent de ces recherches pour qu'il ne soit pas superflu de les rappeler ici.

Bien que je m'occupe depuis quelque temps d'une suite d'expériences sur la chaleur spécifique des corps, je suis si loin de demander que ce sujet de recherches me soit abandonné, que je désire bien sincèrement avoir beaucoup de concurrents dans ce travail, et c'est pour cette raison que je me hâte de mettre entre les mains de tout le monde un instrument dont je me sers et que j'ai trouvé utile et qui d'ailleurs est très facile à construire.

On peut facilement construire des instruments de cette espèce de très grandes dimensions en faisant faire le vase double de métal et en y ajoutant un tuyau thermométrique de verre. On peut aussi les faire de fort grandes dimensions, construits entièrement en verre.

J'en fais construire un dans ce moment-ci qui, au lieu de contenir 32^{gr} d'eau, en contiendra $o^{lit},50$.

Ce grand instrument est destiné particulièrement à déterminer la quantité de chaleur qui est développée dans les dissolutions chimiques et dans les mélanges de liquides qui changent la température en se mêlant.

Les chimistes et les physiciens doivent être souvent dans le cas de pouvoir employer cet instrument avec avan-

tage, et j'ose me flatter qu'il trouvera bientôt son chemin pour arriver dans les laboratoires et dans les cabinets de Physique.

Les deux instruments en verre qui sont devant les yeux de la Classe ont été faits, c'est-à-dire soufflés, par un ouvrier très habile, un jeune Français, employé par M. Carcano, faiseur de thermomètres et baromètres, qui demeure rue de Harlai, près de la place Dauphine.

Les échelles de ces deux instruments ont été divisées par moi.

VÉRIFICATION DE QUELQUES POIDS ATOMIQUES;

PAR M. C. MARIGNAC.

Les travaux faits, depuis bien des années déjà, sur les terres de la cérite et de la gadolinite, nous ont appris qu'il existe des groupes d'oxydes métalliques tellement semblables par toutes leurs propriétés chimiques, qu'il est presque impossible de les séparer les uns des autres et que leur existence propre ne se manifeste guère que lorsqu'il y a entre eux quelque différence dans leurs propriétés physiques, particulièrement dans leur coloration. C'est la différence de couleur des oxydes de lanthane, de didyme et de cérium, celle de l'yttria, de l'erbine et de la terbine qui ont fait découvrir par Mosander l'existence de ces deux groupes d'oxydes. La distinction de l'erbine et de l'ytterbine n'aurait peut-être pas été faite si l'une de ces terres n'avait pas eu une coloration propre.

Ne serait-il point possible que d'autres oxydes métalliques, même parmi ceux qui sont le mieux connus, ne fussent également que des mélanges de plusieurs corps excessivement voisins les uns des autres et dont l'existence ne se serait pas manifestée par suite de l'absence de coloration ou d'une différence dans leur coloration.

L'exemple des terres citées ci-dessus nous montre cependant qu'il existe en général, entre les oxydes qui offrent la plus grande analogie de propriétés, une différence chimique importante, celle de leurs poids atomiques. Il nous apprend aussi que, s'il paraît impossible de trouver des méthodes propres à les séparer complètement les uns des autres, il est facile cependant de faire varier, dans un sens déterminé, leurs proportions relatives dans le mélange qui les renferme,

en le soumettant à un traitement par des précipitations successives. Il semble même, dans la plupart des cas, qu'il importe peu d'employer dans ce but une méthode ou une autre. Que l'on traite, par exemple, le mélange de terres extraites de la gadolinite par des précipitations successives par l'ammoniaque, ou par l'acide oxalique dans des liqueurs acides, ou par le sulfate de potasse, ou par la décomposition fractionnée des azotates par la chaleur, les séparations ne se font pas d'une manière beaucoup plus complète dans un cas que dans un autre : les variations qu'éprouvent les poids atomiques des divers produits successifs sont à peu près du même ordre.

Ces considérations m'ont engagé à soumettre quelques-uns des oxydes métalliques à de pareils essais de précipitations successives et à constater s'il n'en résulterait point quelque variation progressive dans leurs poids atomiques, indiquant la présence de deux corps distincts dans un oxyde réputé unique.

Sans doute, on objectera que de pareils procédés ont dû souvent être employés, pour la purification de ces oxydes, par les chimistes qui se sont proposé de déterminer leurs poids atomiques et qu'ils se seraient aperçus des variations qui auraient pu en résulter. Cependant ces procédés n'ont pas toujours été employés dans ce but; d'ailleurs, on conçoit que, si l'attention ne s'est pas portée spécialement sur ce point, on ait pu considérer ces variations, dans le cas où elles se seraient réellement produites, comme résultant simplement d'une élimination de plus en plus complète de quelques principes étrangers dont ces procédés avaient précisément pour but de débarrasser l'oxyde dont on voulait déterminer le poids atomique.

En conséquence, je n'ai pas cru qu'il fût sans intérêt de tenter quelques essais dans cette direction, et, lors même qu'ils n'ont donné que des résultats négatifs, leur publication ne sera-t-elle pas complètement inutile, puisqu'ils

serviront en tout cas à contrôler les poids atomiques des éléments sur lesquels j'ai opéré.

Quant au choix que j'ai fait de certains oxydes pour faire ou au moins pour commencer sur eux ces essais, j'ai été dirigé par deux considérations : la possibilité de déterminer leurs poids atomiques par des méthodes suffisamment exactes et ne présentant pas une trop grande difficulté, et les discordances qui pouvaient exister entre des déterminations antérieures offrant cependant de grandes garanties d'exactitude.

Au moment de publier ces observations, j'ai hésité sur le choix du système de poids atomiques que j'adopterais. Nous en avons trois, en effet, dont chacun a de nombreux partisans et que l'on peut désigner par les symboles suivants : $H = 1$, $O = 1$ ou 100, et $O = 16$.

Le premier soulève une objection grave. L'oxygène est le seul élément pour lequel on ait pu déterminer directement le rapport de son poids atomique à celui de l'hydrogène, rapport qui paraît être celui de 15,96 : 1. Pour tous les autres éléments, les poids atomiques sont déterminés par rapport à celui de l'oxygène, soit directement, soit par l'intermédiaire d'autres éléments comme le chlore, le soufre, etc., rapportés déjà eux-mêmes à l'oxygène. Il en résulte que, dans ce système, la détermination de chaque poids atomique est affectée de deux erreurs au moins. Le rapport de l'oxygène à l'hydrogène a été établi sans doute par les plus habiles expérimentateurs ; cependant il exige des expériences si difficiles que l'on ne peut affirmer qu'il n'ait à subir aucune modification. S'il en était ainsi, il en résulterait nécessairement un changement de tous les poids atomiques.

Ces inconvénients me paraissent de nature à exclure ce système. Cependant il présente des avantages incontestables au point de vue pratique. Si les travaux de

M. Stas ont établi qu'il est impossible, dans l'état actuel de nos connaissances, d'admettre l'existence rigoureuse de rapports simples entre le poids atomique de l'hydrogène et ceux de la plupart des autres éléments, ils confirment cependant le fait signalé par tant d'autres chimistes que, dans la plupart des cas, ces rapports s'en rapprochent tellement qu'on peut, dans la plupart des calculs, faire abstraction de ces différences. Le choix de l'hydrogène pour unité permet donc de représenter un nombre relativement considérable de poids atomiques par les nombres entiers les plus simples possibles, avec une approximation suffisante pour les calculs chimiques les plus fréquents. Qu'on remarque surtout que les poids ainsi calculés sont presque rigoureusement exacts pour les principaux éléments des substances organiques. Il me semble douteux que les chimistes qui publient des Mémoires sur les combinaisons organiques, et qui représentent certainement plus des neuf dixièmes de la littérature chimique actuelle, consentent à renoncer à un système si commode pour eux.

Rapporter les poids atomiques de tous les corps à celui de l'oxygène représenté lui-même, soit par le nombre 100 comme on le faisait autrefois, soit par 1 comme plusieurs chimistes l'ont proposé récemment, serait certainement plus logique, puisque ces rapports sont précisément ceux que l'expérience détermine le plus directement. Mais, par les raisons indiquées ci-dessus, je doute que la grande majorité des chimistes soit disposée à revenir à cet ancien système. Les poids atomiques, calculés sur cette base, sont représentés par des nombres trop grands pour $O = 100$, ou accompagnés d'une partie décimale trop compliquée si $O = 1$, pour pouvoir se fixer facilement dans la mémoire; ils compliquent d'ailleurs inutilement tous les calculs des réactions chimiques pour les cas les plus fréquents, où l'on n'a pas besoin de les pousser jusqu'à la dernière limite de l'exactitude. L'abandon presque unanime de cet ancien

système ne permet pas de croire que les chimistes soient disposés à le reprendre.

Reste le système qui rapporte tous les poids atomiques à celui de l'oxygène représenté lui-même par 16, auquel cas celui de l'hydrogène devient 1,0024, c'est-à-dire 1 pour la pratique habituelle. Il est évident qu'il a tous les avantages pratiques que nous avons reconnus au premier système. Il les possède même à un plus haut degré, car les poids atomiques calculés sur cette base, pour les corps les plus répandus et les plus importants, et d'après les expériences les plus rigoureuses, se rapprochent en général davantage de nombres entiers que ceux qui sont calculés sur la base de H = 1.

On a objecté que, si la loi de Prout n'est pas absolument vraie, et il semble bien qu'il en est réellement ainsi, il n'y a aucune raison pour choisir le nombre 16 comme représentant le poids atomique de l'oxygène, que ce système, par conséquent, ne repose sur aucune base logique. Cela est vrai sans doute, mais, puisque les nombres qui expriment les poids atomiques des éléments ne représentent que des rapports, il n'y a pas plus de raison pour adopter pour l'un d'entre eux, pris comme point de départ, le nombre 1 plus que 100 ou 16, et le choix de ce dernier, indifférent comme tout autre au point de vue théorique, se justifie par un argument de la plus grande importance au point de vue pratique : *il permet de représenter les poids atomiques du plus grand nombre possible d'éléments, et surtout des plus importants, par les nombres entiers les plus simples possibles, en s'écartant le moins possible des résultats rigoureux des expériences.*

En conséquence, tous les poids atomiques employés dans ce Mémoire sont calculés dans ce système qui, du reste, me paraît être encore celui qui est le plus généralement adopté.

BISMUTH.

On admet généralement pour le poids atomique de ce métal le nombre 208, résultant de huit expériences très concordantes, exécutées avec le plus grand soin par M. Schneider (1), par l'oxydation du bismuth par l'acide azotique.

Cependant un savant illustre, M. Dumas (2), a obtenu, par l'analyse du chlorure de bismuth, des nombres supérieurs à 210 (moyenne 210,26).

Tous les chimistes qui connaissent l'habileté expérimentale de ce savant hésiteraient sans doute entre ces deux déterminations s'il n'y avait pas dans la méthode employée par M. Dumas une cause d'incertitude dont il est difficile d'apprécier l'importance. Il peut se faire en effet que la distillation du chlorure de bismuth, nécessaire pour sa purification, donne naissance à une petite quantité d'oxychlorure qui ne se séparerait point par la rectification.

Quoi qu'il en soit, cette discordance m'a engagé à faire porter mes premières recherches sur ce métal, en profitant de la facilité avec laquelle on peut purifier son oxyde et le partager en une série de produits successifs par la précipitation fractionnée de son azotate par l'eau.

J'ai pris comme point de départ le sous-azotate de bismuth pur, fourni par la maison L. Marquart, de Bonn. On n'a guère à craindre, dans un tel produit, que la présence de l'arsenic et de très petites quantités d'autres métaux qui resteront naturellement en dissolution lors de la précipitation de l'azotate par l'eau.

D'après M. Schneider, l'arséniate de bismuth est à peu près insoluble dans une dissolution concentrée, et aussi peu acide que possible, d'azotate de bismuth. En consé-

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. LXXXII, 203.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 176.

quence, j'ai dissous le sous-azotate dans la plus petite quantité possible d'acide azotique, en en laissant cependant une très petite portion dissoute. Ce résidu, séparé par décantation, a été calciné, puis fondu avec un mélange de carbonate de soude et de soufre. La matière reprise par l'eau et filtrée a donné une solution jaune dans laquelle l'acide chlorhydrique a produit un précipité de soufre dans lequel je n'ai pas trouvé d'arsenic. Il est donc bien probable qu'il n'en existait pas dans la dissolution de l'azotate de bismuth.

Par l'addition d'eau à cette dissolution, on a obtenu un premier précipité de sous-azotate qui a été recueilli sur un filtre, lavé et desséché; il pesait environ 30^{gr}.

Ajoutant à la liqueur filtrée une nouvelle et grande quantité d'eau, on a obtenu un second sous-azotate, 40^{gr}.

Le volume de la liqueur étant devenu incommode, on l'a concentrée par évaporation de manière à chasser la plus grande partie de l'acide azotique. Versée dans un volume d'eau considérable, elle a produit un troisième sous-azotate, environ 35^{gr}.

Enfin, la liqueur a été de nouveau évaporée et chauffée jusqu'à décomposition totale. Le résidu lavé à l'eau bouillante pesait une dizaine de grammes et était formé d'oxyde de bismuth, mais j'ai dû écarter les déterminations de poids atomiques faites sur ce dernier produit, ayant constaté qu'il n'était pas absolument pur. Il contenait une très petite quantité de silice et d'acide sulfurique. Les poids atomiques ont donc été déterminés seulement sur les trois premiers produits, représentant d'ailleurs la presque totalité de la matière employée.

La calcination dans un creuset de porcelaine transforme aisément le sous-azotate en oxyde. La décomposition est complète bien avant le rouge ; il est bon cependant de chauffer assez fortement pour rendre l'oxyde plus cohérent et moins hygrométrique, sans atteindre cependant une

trop forte chaleur rouge qui le ramollirait et le ferait adhérer à la porcelaine (¹).

J'ai essayé d'abord de déterminer le poids atomique de cet oxyde en le réduisant par l'hydrogène, et, bien que cette méthode ne m'ait pas donné des résultats aussi satisfaisants que je l'avais espéré, je décrirai cependant ces expériences, le même appareil m'ayant servi plus tard pour d'autres opérations.

Lorsque la réduction par l'hydrogène peut se faire à une température peu élevée, j'emploie l'appareil très simple suivant, qui m'a paru offrir plusieurs avantages.

L'hydrogène est préparé au moyen de zinc distillé et d'acide sulfurique pur dans un de ces appareils, si connus dans les laboratoires, où le gaz se produit incessamment, sous une faible pression, à mesure qu'on le consomme. Quelques gouttes de sulfate de cuivre mises dans l'appareil rendent le dégagement de l'hydrogène très régulier avec le zinc le mieux purifié.

Le gaz traverse un barboteur contenant une solution de sublimé corrosif, un tube rempli de pierre ponce imbibée d'une dissolution concentrée de potasse caustique saturée de litharge et un tube plein de fragments de potasse caustique.

L'appareil de réduction se compose d'un simple tube de verre de Bohême, de $0^m,20$ à $0^m,25$ de longueur, fermé à une extrémité et coudé en son milieu sous la forme d'un V très évasé. Il ne touche aucun support, il est porté par le tube plus étroit qui y amène l'hydrogène. Ce dernier s'y enfonce jusqu'au sommet du coude et le maintient au moyen d'un bouchon de caoutchouc qui peut à volonté, en le poussant plus ou moins, laisser libre issue au gaz ou

(¹) J'ai constaté que l'oxyde ainsi obtenu se dissout dans l'acide chlorhydrique, en présence d'iodure de potassium et d'amidon, sans produire de coloration bleue. Il ne retient donc point de composés nitreux, ni de peroxyde.

fermer complètement l'appareil. Il est naturellement disposé le coude en haut, présentant ainsi deux branches légèrement inclinées, l'une postérieure fermée, renfermant l'oxyde à réduire, l'autre antérieure, où se condensera la vapeur d'eau, et que l'on peut facilement fermer complètement ou ouvrir en enfonçant plus ou moins le bouchon de caoutchouc que traverse le tube par lequel arrive l'hydrogène. La partie postérieure du tube de réduction peut être introduite dans un fourneau à gaz, tel que celui qu'on emploie pour les analyses organiques, mais qui peut être très court.

La marche de l'opération est la suivante :

Après avoir pesé le tube à réduction, on le chauffe et, au moyen d'un entonnoir dont le col allongé pénètre jusqu'au coude de ce tube, et que l'on a préalablement chauffé, on introduit l'oxyde métallique chaud. Dans ces conditions, l'oxyde tombe facilement au fond du tube sans que rien adhère aux parois. On chauffe le tube assez fortement pour bien constater qu'il ne se forme aucun dépôt de rosée dans la partie supérieure, puis on laisse refroidir et l'on pèse.

Le tube est alors ajusté sur celui qui amène l'hydrogène et l'on fait passer un courant un peu rapide de ce gaz qui, en raison de sa grande diffusibilité, a bientôt expulsé et remplacé l'air du tube à réduction. En enfonçant alors le bouchon de caoutchouc, on ferme toute issue au gaz, et l'on constate que, malgré la pression du générateur, aucune bulle ne traverse l'appareil.

L'extrémité postérieure du tube à réduction est alors introduite dans le fourneau à gaz, et l'on élève très graduellement la température. Bientôt on voit l'hydrogène aspiré traverser le barboteur, et l'on règle avec la plus grande facilité la rapidité du courant en modérant ou élevant la température. Toute l'eau formée vient se condenser dans la partie antérieure du tube à réduction qui reste en dehors

du fourneau à gaz et ne s'échauffe que peu. La fin de la réduction est très nette, l'aspiration de l'hydrogène se ralentit rapidement, bien qu'on élève la température jusqu'au rouge, puis elle cesse complètement.

On baisse alors la flamme du gaz dans le fourneau de manière à laisser refroidir le tube à réduction bien au-dessous du rouge, puis on retire légèrement le bouchon de caoutchouc de manière à permettre au gaz hydrogène de circuler dans l'appareil et, au moyen d'un petit bec de gaz porté par un tuyau flexible, on chauffe la partie antérieure du tube à réduction de manière à volatiliser rapidement l'eau qui s'y était condensée et qui est entraînée par le courant d'hydrogène. On repousse alors le bouchon de caoutchouc, on réchauffe au rouge la partie postérieure du tube, tandis que la partie antérieure se refroidit, et l'on s'assure qu'il n'y a plus aspiration d'hydrogène, ni formation de rosée dans la partie froide du tube. Retirant alors encore une fois le bouchon de caoutchouc, en même temps qu'on éteint la flamme du gaz dans le fourneau, on laisse passer quelques instants encore l'hydrogène, puis on referme l'appareil et on le laisse refroidir complètement, le tube à réduction demeurant en communication avec le générateur d'hydrogène sous pression.

Lorsque le refroidissement est complet, on repèse le tube à réduction ; au premier moment le poids va en s'accroissant, par suite du remplacement de l'hydrogène qui le remplissait par l'air atmosphérique, mais ce remplacement se fait très rapidement par diffusion, et le poids devient bientôt constant.

Après cette première pesée, j'ai toujours eu soin de recommencer complètement ces mêmes opérations, mais il m'est arrivé très rarement de constater une nouvelle et très légère diminution de poids par cette répétition de l'expérience.

Outre la simplicité de l'appareil, ce procédé me paraît

offrir deux avantages. L'oxyde à réduire n'est en contact à une température élevée qu'avec la quantité de gaz hydrogène strictement nécessaire pour sa réduction. On réduit ainsi au minimum l'erreur qui pourrait résulter d'une insuffisante purification de ce gaz et de la présence de traces d'hydrogène sulfuré, arsénié ou carboné. En outre, l'oxyde et le métal réduit n'étant jamais sous l'influence d'un courant gazeux, puisque la circulation de l'hydrogène et de la vapeur d'eau ne se fait que par diffusion, l'on n'a à craindre aucun entraînement de poussière ni aucune volatilisation.

Chacune des trois portions d'oxyde de bismuth, dont j'ai décrit plus haut la préparation, a été soumise à deux essais de réduction; j'ai obtenu les résultats suivants :

	Oxyde de bismuth.	Oxygène.	Oxygène pour 100 d'oxyde.	Poids atomique.
I.....	2,646	0,273	10,317	208,62
	6,7057	0,6910	10,304	208,92
II.....	3,6649	0,3782	10,319	208,58
	5,8024	0,5981	10,308	208,82
III....	5,1205	0,5295	10,341	208,08
	5,5640	0,5742	10,320	208,56
	Moyenne		10,318	208,60

Les variations dans la proportion d'oxygène sont trop faibles pour que l'on puisse croire à une scission de l'oxyde de bismuth en deux oxydes de poids atomiques différents. Mais je ne considère pas ces expériences comme pouvant servir à fixer le poids atomique du métal.

La méthode employée présente, en effet, un grand inconvénient. L'oxygène ne formant guère que la dixième partie du poids de l'oxyde, une erreur très faible sur sa détermination en entraîne une dix fois plus forte sur le poids atomique du métal. Aussi remarque-t-on que, bien que les

dosages de l'oxygène paraissent assez concordants, les poids atomiques calculés offrent des différences trop grandes pour qu'on puisse sans scrupule en prendre la moyenne.

On doit aussi remarquer que toutes les causes d'erreur tendent à diminuer la proportion d'oxygène, et par suite à augmenter le poids atomique apparent du métal. Il y a deux causes pareilles. L'une, que je considère cependant comme n'ayant pu exercer qu'une très faible influence, serait la présence dans l'hydrogène de quelques traces de composés de ce gaz avec le soufre, l'arsenic, le charbon. Une autre cause d'erreur, probablement plus importante, est la suivante : La réduction de l'oxyde de bismuth commence très bien à basse température, mais il arrive un moment où elle se ralentit beaucoup. L'oxyde est alors transformé en une poudre noire, probablement un sous-oxyde, dont la réduction exige une chaleur beaucoup plus forte. Le bismuth fond alors à mesure qu'il se réduit, et il est à craindre qu'une partie de l'oxyde, devenue adhérente au verre, ne demeure emprisonnée sous le métal fondu et n'échappe ainsi à la réduction.

Je ne vois pas de cause d'erreur tendant, au contraire, à donner des résultats trop bas. Ainsi le nombre 208,6, déduit de ces expériences, ne peut être considéré que comme une limite supérieure du poids atomique véritable.

En conséquence, j'ai cherché si je n'obtiendrais pas des résultats plus sûrs par un autre procédé qui a été avantageusement employé dans bien des cas, par la conversion directe de l'oxyde de bismuth en sulfate et la comparaison de leurs poids en partant du poids atomique du soufre 32,06, déterminé par M. Stas avec une très grande précision.

Je m'attendais cependant à éprouver de grandes difficultés dans l'expulsion complète de l'acide sulfurique par l'évaporation, sans qu'il y eût décomposition du sulfate de bismuth. J'ai été surpris, au contraire, de la facilité avec laquelle on arrive à ce résultat, même lorsqu'on ne dispose

pas d'une étuve à température constante. J'opère de la manière suivante :

L'oxyde, dont je prends $2^{gr},5$ à 3^{gr}, est placé dans une capsule de platine de $0^{m},06$ de diamètre, qu'une seconde capsule, d'un diamètre très peu plus grand, ferme assez exactement, quand on l'y a bien enfoncée, pour qu'une substance même fort hygrométrique, comme un sulfate déshydraté par la chaleur, puisse y rester, sans présenter de variation de poids sensible, un temps bien supérieur à celui qui est nécessaire pour une pesée. L'oxyde est pesé dans ces deux capsules après avoir été fortement chauffé.

La dissolution est opérée par l'acide azotique, puis on ajoute, avec un tube gradué, une quantité d'acide sulfurique légèrement supérieure à celle qui serait nécessaire pour la conversion de l'oxyde en sulfate. On pourrait opérer directement la dissolution par l'acide sulfurique étendu, mais, le sulfate étant beaucoup moins soluble que l'azotate, on ne pourrait traiter dans la même capsule qu'une bien moindre quantité d'oxyde.

Pour évaporer la dissolution et dessécher le sulfate, on dispose la capsule sur un creuset de platine ayant à peu près le même diamètre, mais sur l'ouverture duquel elle repose sur un triangle de manière à ne pas toucher directement les bords du creuset. Celui-ci est suspendu dans l'intérieur d'un cylindre en terre de $0^{m},08$ de diamètre, et à $0^{m},06$ au-dessus d'un bec Bunsen ordinaire. Lorsque la flamme du gaz est la plus petite possible, l'eau n'entre jamais en ébullition dans la capsule : l'évaporation se fait donc assez lentement, sans risque de projection; c'est la partie la plus longue de l'opération. Lorsque la matière paraît desséchée, on élève graduellement, mais très lentement, la flamme du gaz jusqu'à ce qu'on voie apparaître quelques vapeurs d'acide sulfurique. L'extrémité de la flamme est alors encore à plus de $0^{m},01$ de distance du fond du creuset, qui ne doit nullement rougir. Dans ces condi-

tions, par suite du courant d'air assez rapide qui s'établit autour de la capsule, la volatilisation de l'acide sulfurique est assez rapide. En deux heures au plus, les $0^{gr},5$ ou $0^{gr},6$ d'acide que l'on avait ajouté en excès sont chassés; on ne voit plus se former de vapeurs. On s'assure aisément de l'expulsion complète de l'acide en recouvrant la capsule de son couvercle; en le relevant un quart d'heure plus tard, on constate l'absence de toute fumée blanche et de tout dépôt d'acide à la surface inférieure du couvercle. On retire alors la capsule fermée exactement par celle qui lui sert de couvercle et on la porte sur un bloc de métal placé lui-même sous une cloche en présence d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré. Enfin l'on pèse après le refroidissement.

Le tout est reporté dans le cylindre dont le chauffage est resté le même. Si l'on fait une nouvelle pesée au bout d'une heure, s'il y a une diminution de poids, elle ne dépasse généralement pas $0^{gr},001$. On peut encore recommencer le chauffage dans les mêmes conditions : le poids ne varie plus, pourvu que l'on maintienne la capsule à peu près fermée pour éviter le contact des produits de la combustion du gaz. On peut même élever sensiblement la flamme du gaz sans produire de nouvelle perte.

Mais, si on l'élève assez pour faire rougir le fond du creuset, bien qu'il soit à $0^{m},04$ du fond de la capsule, une perte de poids se produit très lentement, mais d'une manière persistante, par suite d'une décomposition du sulfate.

Ces opérations, comme on le voit, ne présentent aucune difficulté; mais une précaution indispensable est, après une première détermination, d'humecter le sulfate de bismuth avec de l'acide sulfurique très étendu et de répéter la dessiccation. Lors même que l'oxyde de bismuth a été complètement dissous par l'acide azotique et que la solution a été évaporée avec un excès d'acide sulfurique, il reste encore quelques traces d'azotate non décomposé, et une nouvelle

évaporation avec de l'acide sulfurique est nécessaire. Il y a toujours une augmentation de poids de quelques milligrammes par cette seconde opération. J'ai même observé encore, dans quelques cas, une très légère augmentation par un troisième traitement, mais jamais au delà.

Voici les résultats obtenus par cette méthode :

	Oxyde de bismuth.	Sulfate.	Sulfate pour 100 d'oxyde.	Poids atomique (S = 32,06).
I.....	2,6503	4,0218	151,749	208,06
	2,8025	4,2535	151,775	207,94
II.....	2,710	4,112	151,734	208,13
	2,813	4,267	151,688	208,33
III.....	2,8750	4,3625	151,739	208,11
	2,7942	4,2383	151,682	208,36
		Moyenne.....	151,728	208,16

En résumé, ces expériences prouvent que les précipitations fractionnées de l'azotate de bismuth par l'eau ne séparent point des produits différents les uns des autres; de plus, dans les limites d'exactitude que je puis leur attribuer, elles confirment le poids atomique du bismuth, 208, déterminé par M. Schneider.

MANGANÈSE.

Nous avons, pour fixer le poids atomique de ce métal, les observations suivantes :

55,14 (Berzélius, analyse du chlorure);
54,96 (Dumas, analyse du chlorure);
54,98 (Von Hauer, conversion du sulfate en sulfure);
54,02 (Rawak, réduction de l'oxyde rouge en protoxyde);
54,04 (Schneider, analyse de l'oxalate).

L'accord des trois premières déterminations et la nature des procédés employés me portent à considérer le nombre 55 comme représentant le plus exactement le

poids atomique du manganèse. Cependant je vois que M. F.-W. Clarke, dans l'Ouvrage si utile aux chimistes qu'il vient de publier (1) sur la revision des poids atomiques, opte plutôt pour le nombre 54.

Une autre considération m'a engagé à reprendre la détermination de ce poids sur des produits d'une précipitation fractionnée. C'est la longue discussion qui a eu lieu jadis sur la coloration des sels de manganèse.

Les chimistes avaient souvent constaté que la coloration rose des sels et des solutions de protoxyde de manganèse présentait des variations d'intensité considérables. Quelques-uns soutenaient qu'on pouvait les obtenir tout à fait incolores et étaient disposés à croire que, lorsque la coloration existait, elle était due à la présence d'un oxyde supérieur. Cependant il fut reconnu que cette coloration ne disparaissait jamais par l'action des agents réducteurs, tels que l'acide sulfureux ou l'hydrogène sulfuré. Berzélius a émis l'opinion que ces différences pouvaient être dues à divers états isomériques. Je crois qu'il est plus généralement admis maintenant que la coloration rose appartient nécessairement aux sels de protoxyde, et qu'elle ne disparaît que lorsque les solutions sont trop étendues, ou qu'elles renferment des oxydes métalliques étrangers, de nickel par exemple, dont la couleur complémentaire masque la coloration propre des sels de manganèse. Pour ce qui me concerne, j'ai eu bien souvent l'occasion de préparer des sels de manganèse purs et je n'ai jamais observé de variation dans leur coloration.

---

(1) *A recalculation of the atomic weights*, by Frank Wigglesworth Clarke. Washington, 1882. Dans un Ouvrage analogue et plus récent, publié par MM. Lothar Meyer et Karl Seubert, je trouve admis le nombre 54,88.

Depuis la rédaction de ces pages, j'ai eu connaissance de nouvelles recherches de MM. James Dewar et Alexander Scott (*Proceedings of the Royal Society of London*, February 1883), qui ont obtenu pour le poids atomique du manganèse, par l'analyse du permanganate d'argent, le nombre 55,038.

Il m'a semblé cependant que ces considérations justifiaient quelques essais sur cet oxyde.

L'oxyde de manganèse a été préparé de la manière suivante :

Des liqueurs provenant de la préparation du chlore ont été évaporées à siccité, et le résidu assez fortement chauffé pour décomposer le chlorure de fer. On l'a redissous dans l'eau et l'on a ajouté, par petites portions, du sulfhydrate d'ammoniaque, en laissant chaque fois le liquide digérer assez longtemps à chaud avec le précipité et rejetant celui-ci jusqu'à ce qu'il ne présentât plus aucune teinte grisâtre, mais seulement la couleur jaune orangé pur du sulfure de manganèse. Tout le manganèse a été alors précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le sulfure de manganèse est recueilli sur un filtre et lavé avec soin avec de l'eau contenant du sulfhydrate d'ammoniaque ; puis on l'a redissous par l'acide azotique très étendu ; la solution filtrée a été évaporée et décomposée par la chaleur à la température la plus basse possible. Enfin, on a fait digérer à chaud le bioxyde ainsi obtenu avec de l'acide azotique étendu, pour enlever les dernières traces d'alcalis ou de terres alcalines.

Le bioxyde pur, ainsi préparé, a été redissous par l'acide azotique avec addition d'acide oxalique, la liqueur évaporée pour chasser l'excès d'acide, étendue d'eau et précipitée par l'addition d'une certaine quantité d'acide oxalique, ce qui a donné un premier oxalate.

La liqueur filtrée a été de nouveau évaporée pour chasser l'excès d'acide azotique mis en liberté par l'opération précédente, puis étendue d'eau et de nouveau précipitée par l'acide oxalique.

Ce traitement, répété jusqu'à précipitation complète de tout l'oxyde de manganèse, a fourni ainsi sept produits successifs, qui ont été convertis en oxyde par le grillage. Toutefois la détermination du poids atomique n'a été faite

que sur les produits nos 1, 3, 5 et 7; l'identité des résultats obtenus montre qu'il eût été inutile de répéter ces essais sur les produits intermédiaires.

J'ai voulu d'abord essayer si l'on pouvait parvenir à des résultats exacts en déterminant la perte de poids provenant de la réduction de l'oxyde rouge en protoxyde par l'hydrogène : c'est la méthode qu'avait employée Rawak. On pouvait prévoir cependant que la détermination du poids atomique, étant fondée dans ce cas sur la perte de poids extrêmement faible qui résulte de cette réduction, ne pouvait être d'une grande exactitude. Mais, en outre, je dois conclure de mes essais qu'il n'est guère possible d'obtenir par la calcination un oxyde de composition rigoureusement constante. Elle correspond bien le plus souvent assez exactement à la formule du deutoxyde Mn^3O^4, mais souvent aussi la proportion d'oxygène est sensiblement plus forte. Je me suis arrêté à la méthode consistant à réduire l'oxyde en protoxyde par l'hydrogène et à déterminer l'augmentation de poids qui résulte de la conversion de ce protoxyde en sulfate.

La réduction par l'hydrogène a été opérée dans l'appareil que j'ai décrit à propos de la réduction de l'oxyde de bismuth. Elle se fait avec la plus grande facilité, seulement il faut s'astreindre aux conditions suivantes :

1° Chauffer très fortement l'oxyde avant son introduction dans le tube de réduction;

2° Élever la température à la fin de la réduction au degré le plus élevé que puisse supporter le tube de verre;

3° Laisser l'appareil en communication avec le générateur d'hydrogène après la réduction, jusqu'à ce qu'il soit complètement refroidi.

Ces précautions sont nécessaires pour diminuer autant que possible la tendance du protoxyde de manganèse à la réoxydation au contact de l'air pendant la pesée du tube qui le renferme. Il faut aussi, pour la même raison, après

la pesée, faire tomber directement l'oxyde réduit dans la capsule de platine contenant d'avance la quantité d'acide sulfurique étendu nécessaire pour sa dissolution.

Le protoxyde de manganèse pulvérulent se détache facilement et complètement du tube à réduction à l'aide de quelques secousses et tombe ainsi tout entier dans l'acide destiné à le dissoudre. La pesée du tube vide, après l'opération, donne par différence le poids de cet oxyde.

La dissolution se fait en quelques instants. Mais quelles que soient les précautions prises, il est impossible d'éviter qu'il y ait eu un commencement de suroxydation, en sorte que la dissolution présente toujours une teinte brunâtre et quelques flocons bruns qui ne disparaissent que par l'addition de quelques gouttes d'acide oxalique.

L'évaporation et la dessiccation du sulfate ne présentent aucune difficulté, le sulfate de manganèse n'éprouvant aucune décomposition, même à une température voisine du rouge.

Il résulte des explications précédentes que l'on évalue toujours un peu trop haut le poids du protoxyde de manganèse, et que l'on trouvera, par conséquent, un poids atomique trop élevé. Mais il est facile de déterminer une limite supérieure de l'erreur ainsi commise. Il suffit de se servir, pour produire la dissolution complète dans l'acide sulfurique et la destruction de la coloration brunâtre, d'une dissolution titrée d'acide oxalique, 126 parties de cet acide correspondant à 16 parties d'oxygène.

La correction faite ainsi sera toujours un peu trop forte pour deux raisons, d'abord parce que l'oxygène absorbé par le protoxyde ne l'a pas été en totalité avant la pesée, mais aussi pendant le court espace de temps nécessaire pour faire tomber l'oxyde dans la capsule, ensuite parce que la dissolution des derniers flocons bruns n'a pas lieu instantanément, mais peu à peu, en chauffant et en exigeant la présence d'un petit excès d'acide oxalique.

On estime donc toujours un peu trop haut la proportion d'acide oxalique nécessaire, et par conséquent celle de l'oxygène contenu en excès dans le protoxyde au moment de la pesée.

Chaque expérience donne donc, par le résultat direct et par la correction, deux limites, l'une supérieure, l'autre inférieure, entre lesquelles doit se trouver le véritable poids atomique.

On verra, par le Tableau des expériences, que la différence entre ces deux limites est assez faible pour que l'on puisse en prendre la moyenne.

	MnO		MnO,SO^3	MnO,SO^3 p. 100 de MnO		Poids atomique		
	direct.	corrigé.		direct.	corrigé.	direct.	corrigé.	Moyenne.
I.....	2,660	2,6587	5,653	212,52	212,62	55,15	55,09	55,12
III.....	2,521	2,5185	5,360	212,61	212,82	55,09	54,96	55,03
V.....	2,6015	2,5992	5,5295	212,55	212,74	54,13	55,01	55,07
VII.....	2,8905	2,8883	6,1450	212,59	212,75	55,11	55,01	55,06
						Moyenne.....		55,07

La dernière de ces déterminations n'a pas été faite directement sur l'oxyde provenant de la dernière précipitation des oxalates. Celui-ci m'avait donné, en effet, des résultats un peu différents, qui auraient conduit aux poids atomiques 55,38 et 55,26.

Mais j'ai constaté que ce dernier oxalate, dans lequel avaient dû se concentrer les traces d'impureté contenues dans toute la masse soumise à ces précipitations et celles résultant de l'attaque de la capsule de porcelaine dans laquelle avaient été concentrées à plusieurs reprises les liqueurs chargées d'acide azotique, ne pouvait pas être considéré comme pur. En conséquence, on l'a converti en sulfate, fortement desséché et redissous dans l'eau qui a laissé un résidu siliceux, puis on a soumis la dissolution à des précipitations successives par le sulfhydrate d'ammoniaque et séparé ainsi une très petite quantité de sulfure

ris noir, dans lequel on a constaté la présence d'un peu de nickel, peut-être des traces de cobalt et de zinc. Le reste du manganèse a été précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque, lavé et converti de nouveau en oxalate. C'est le produit ainsi purifié qui a fourni les résultats inscrits dans le Tableau, sous le n° VII.

Je conclus de ces expériences que les précipitations fractionnées par l'acide oxalique ne déterminent aucune scission de l'oxyde de manganèse en produits différents par leurs poids atomiques; je puis ajouter que je n'ai observé aucune différence dans la coloration de leurs sulfates. Enfin, on voit que le poids atomique du manganèse est représenté avec une exactitude suffisante par le nombre 55.

ZINC.

La plupart des chimistes ont adopté pour poids atomique du zinc le nombre 65 (plus exactement 65,05), résultant des expériences de M. Axel Erdmann (1) sur la conversion du métal pur en oxyde par l'action de l'acide azotique.

Cependant nous possédons des déterminations assez différentes, faites par MM. Favre et Jacquelain, arrivant tous les deux au nombre 66. Bien que ces derniers résultats soient peu sûrs, soit en raison de la complication des méthodes employées, soit par suite du peu de garantie de pureté qu'offraient les matières employées, nous voyons cependant ce nombre admis par quelques auteurs, particulièrement par M. Wurtz dans son *Dictionnaire de Chimie*.

Il n'était donc pas inutile de contrôler ces détermi-

---

1 *Poggendorff's Annalen*, t. LXII, p. 611.

nations, en les combinant avec des essais sur la séparation de l'oxyde de zinc en divers produits par des précipitations ou décompositions successives.

En outre, dès le commencement de ces recherches, j'ai pu constater que la méthode très simple employée par M. Erdmann renfermait une cause d'erreur, que ce savant n'a pas soupçonnée, et qui a dû nécessairement lui faire obtenir un poids atomique trop faible. Cette cause d'erreur résulte de l'impossibilité d'obtenir exactement par la calcination le poids de l'oxyde de zinc provenant de l'azotate, par suite de la présence dans cet oxyde de composés nitreux, qui y persistent jusqu'aux températures les plus élevées, et qui ne sont complètement chassés que lorsque l'oxyde a été soumis à une calcination assez prolongée et assez énergique pour avoir subi une perte très notable de son poids par volatilisation (1).

On comprend que cette cause d'erreur ait échappé à M. Erdmann. Il n'avait pas alors à sa disposition les moyens commodes que l'on possède aujourd'hui, au moyen du gaz et du chalumeau à gaz, pour produire des températures très élevées sans avoir à craindre des phénomènes de réduction. Il ne donne pas, dans son Mémoire, d'indication sur le procédé de chauffage qu'il a employé, mais la calcination au feu de charbon étant interdite, il est probable qu'il s'est borné à l'emploi de la lampe à alcool à double courant et qu'il a admis, sans vérification, l'opinion généralement admise alors que tous les azotates métalliques sont complètement décomposés à la chaleur rouge.

M'étant proposé de rechercher s'il y aurait quelque dif-

(1) Volatilisation apparente, comme l'a montré H. Deville, et résultant d'une dissociation par suite de laquelle les deux éléments, zinc et oxygène, prennent tous deux l'état gazeux.

férence entre les produits successifs de la décomposition de l'azotate de zinc par la chaleur, et de déterminer leur poids atomique par leur conversion en sulfate, j'ai dû m'assurer d'abord du degré de calcination auquel il fallait les soumettre pour obtenir des poids constants. Or j'ai constaté qu'il m'était impossible d'arriver à un poids qui ne subît pas une nouvelle diminution par une calcination un peu plus énergique. J'ai cru d'abord devoir attribuer ce résultat à la présence de quelques traces de sulfate, mais j'ai dû reconnaître qu'il était bien causé par la persistance de composés nitreux. Leur présence se reconnaît facilement en effet à la coloration bleue qui se produit, lorsqu'on essaye de dissoudre l'oxyde dans l'acide chlorhydrique en présence d'une dissolution d'amidon et d'iodure de potassium. Cette coloration, faible il est vrai, se manifeste encore lorsque l'oxyde a été chauffé au chalumeau à gaz assez fortement pour que sa volatilisation soit manifestée par le dépôt d'une poussière d'oxyde sur le couvercle du creuset et l'apparition d'une flamme blanche sortant de ce creuset. Elle ne cesse de se produire que lorsque la calcination à cette haute température a été prolongée assez longtemps (¹).

Il n'est pas douteux que M. Erdmann ne soit resté bien au-dessous de cette température et qu'il n'ait obtenu par ce fait un poids d'oxyde trop fort et par suite un poids atomique trop faible.

J'ai préparé de l'oxyde de zinc pur au moyen des li-

(¹) Il est probable que l'oxyde de zinc et la magnésie ne sont pas les seuls oxydes qui retiennent aussi énergiquement des composés nitreux, lorsqu'on les prépare par la calcination de leurs azotates. Ce fait expliquerait peut-être plusieurs des anomalies signalées par M. Schützenberger (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXXIX, p. 258), et que ce savant croit pouvoir attribuer à un certain degré de variabilité dans les poids atomiques de quelques éléments, suivant la nature des composés dont ils font partie ou d'où on les a extraits.

queurs obtenues dans la préparation de l'hydrogène, par l'action de l'acide sulfurique pur sur le zinc distillé. La liqueur renfermant un faible excès d'acide a été saturée d'hydrogène sulfuré, qui a déterminé un très faible précipité blanc grisâtre, principalement formé de sulfure de zinc avec une trace de sulfure de cuivre. La dissolution filtrée a été évaporée à siccité; le résidu faiblement calciné et repris par l'eau a laissé quelques traces de silice et d'oxyde de fer mélangés d'oxyde de zinc.

La dissolution, mêlée de chlorure ammonique et sursaturée d'ammoniaque, est demeurée parfaitement limpide. On en a précipité tout le zinc par l'hydrogène sulfuré et lavé le sulfure de zinc, d'abord par décantation, puis sur un filtre, avec un mélange d'eau et d'acide acétique, pour enlever toute trace possible de manganèse, de fer ou de terres alcalines.

Le sulfure de zinc a été redissous par l'acide azotique, mais, bien que j'eusse employé un acide très étendu, il s'est formé une proportion notable de sulfate. En conséquence, j'ai précipité tout l'oxyde par l'acide oxalique, je l'ai calciné, lavé avec soin et redissous de nouveau par l'acide azotique.

La dissolution d'azotate de zinc a été concentrée dans une capsule de platine et soumise à une série de décompositions partielles par la chaleur, de manière à partager toute la masse en cinq produits successifs, qui devaient me servir à la détermination du poids atomique du zinc par la conversion de l'oxyde en sulfate.

L'oxyde était pesé après une calcination forte et prolongée au chalumeau à gaz, pour chasser complètement les composés nitreux, puis dissous par l'acide sulfurique étendu, et la dissolution évaporée avec toutes les précautions que j'ai indiquées dans un article précédent (¹), à

(¹) Page 301.

propos de la détermination du poids atomique du bismuth. Mais il me paraît inutile de rapporter ici les résultats de ces essais, attendu qu'ils ne m'inspirent aucune confiance. Il m'a été impossible en effet de trouver, au moins dans les conditions où j'opérais, une température telle qu'un chauffage même très peu plus fort ne donnât pas lieu à une nouvelle diminution de poids, en sorte qu'il est impossible de savoir à quel moment l'acide sulfurique en excès est complètement chassé, sans qu'il y ait un commencement de décomposition du sulfate. On ne peut d'ailleurs s'assurer, ni s'il est resté un excès d'acide en redissolvant le produit dans l'eau, puisque le sulfate de zinc a toujours par lui-même une réaction acide, ni s'il y a eu décomposition, car il peut redissoudre une certaine quantité d'oxyde.

Je tirerai cependant de ces essais une conséquence qui a quelque intérêt : c'est que, si l'on a soin de pousser, dans tous les cas, l'évaporation du sulfate jusqu'au même point, on obtient toujours exactement le même rapport entre les poids de l'oxyde et du sulfate, depuis le premier jusqu'au dernier des produits successifs de la décomposition de l'azotate de zinc par la chaleur : il n'y a donc aucune raison de supposer une différence entre eux.

Parmi les diverses méthodes qui peuvent être employées pour la détermination des poids atomiques, l'une des plus sûres et des plus faciles est celle qui repose sur l'analyse des chlorures. La facile décomposition du chlorure de zinc par l'évaporation de sa dissolution ne permet pas de songer à son emploi, mais on pouvait espérer que l'on ne rencontrerait pas la même difficulté en le remplaçant par le chlorure double de potassium et de zinc, sel anhydre et bien cristallisé. Un essai préliminaire m'a montré en effet que, lorsque ce sel a été desséché vers 140° ou 150°, il peut être chauffé à une température beaucoup plus élevée, au delà de 300°, sans subir aucune perte de poids.

J'ai préparé ce sel au moyen d'une dissolution d'oxyde de zinc pur dans l'acide chlorhydrique et du chlorure de potassium obtenu par la calcination de chlorate de potasse, purifié lui-même par plusieurs cristallisations. N'ayant à craindre la présence d'aucun élément étranger, il ne s'agissait que de le débarrasser de l'excès de l'un ou de l'autre de ses deux constituants.

Son extrême solubilité (1) me faisant prévoir qu'il ne serait guère possible de le purifier par plusieurs cristallisations répétées, j'ai cru pouvoir arriver à un résultat satisfaisant en opérant de la manière suivante.

Ayant préparé une assez grande quantité de sel double, je l'ai déposé dans un entonnoir, au-dessus d'un flacon placé lui-même sous une grande cloche, à côté d'un vase plein d'eau. Le sel était ainsi abandonné à la déliquescence; sa dissolution saturée, se formant à la surface, filtrait lentement au travers de la masse en déplaçant l'eau mère qui imprégnait les cristaux. En analysant de deux en deux jours le liquide qui s'écoulait, je devais arriver

(1) Je ne connais, sur la solubilité et la fusibilité de ce sel, que les indications approximatives de M. Pierre (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 248). Elles sont très éloignées de la vérité. Suivant ce chimiste, ce sel se dissoudrait dans un poids d'eau égal au sien, et son point de fusion serait à environ 200°.

La solubilité ne peut en être déterminée rigoureusement, car nous verrons qu'il est partiellement décomposé par l'eau. Tout ce qu'on peut dire, c'est qu'une dissolution saturée, telle qu'on l'obtient par la déliquescence spontanée entre 20° et 23°, et qui contient 2 pour 100 de chlorure de zinc et 98 pour 100 de chlorure double, renferme 74,5 pour 100 de sel et 25,5 pour 100 d'eau.

Quant au point de fusion, il ne peut être déterminé au moyen du thermomètre à mercure. Si l'on introduit, dans un creuset plein de ce sel, un tube de verre fermé par le bas et renfermant quelques fragments de plomb, et si l'on chauffe, on voit le plomb fondre avant le sel qui l'entoure. Si l'on remplace le plomb par du zinc, celui-ci entre en fusion après le sel, mais en même temps que disparaissent les dernières portions de celui-ci flottant dans le bain. Le point de fusion diffère donc très peu de celui du zinc, soit 400° à 420°. Le bain fondu n'exhale aucune fumée ou vapeur acide.

bientôt à des résultats constants, correspondant à la composition du chlorure double parfaitement pur

$$ZnCl^2 + 2KCl.$$

L'analyse elle-même, ou plutôt le dosage du chlore, se faisait dans les conditions suivantes. 2^{cc} à 4^{cc} du liquide produit par la déliquescence étaient introduits dans un petit matras de verre taré, muni d'un bouchon percé de deux trous qui permettait d'y faire circuler un courant d'air aspiré par une trompe Bunsen. Cet air était préalablement desséché par l'acide sulfurique, puis, après avoir traversé le matras à évaporation, il était aspiré au travers d'une dissolution d'azotate d'argent, afin de constater si la dessiccation du chlorure double n'entraînait aucune perte d'acide chlorhydrique. Le matras était suspendu au milieu d'un grand creuset métallique chauffé par une flamme de gaz.

Une première opération était faite à une température qui ne dépassait pas 150° à 200°, puis le matras était pesé après le refroidissement. On le soumettait une seconde fois à une température plus élevée, dépassant certainement 300°. Dans la plupart des cas, aucun changement de poids n'est résulté de cette seconde dessiccation. La dissolution d'azotate d'argent traversée par le courant d'air, et dans laquelle se condensait toute la vapeaur d'eau produite par la dessiccation du sel, est toujours restée parfaitement limpide, sauf dans un cas où il s'agissait d'un mélange renfermant un excès très notable de chlorure de zinc.

Connaissant le poids du chlorure double parfaitement desséché, je faisais dissoudre dans l'acide azotique étendu un poids d'argent pur calculé de manière à correspondre à peu près exactement à celui du chlore et, après avoir mêlé les deux solutions, j'achevais d'établir le titre exact au moyen de solutions étendues et titrées d'argent et de chlorure de potassium.

Ces dosages de chlore répétés ainsi tous les deux jours m'ont donné, pour 100 parties de sel desséché :

49,91
49,77
49,738
49,735
49,741

On arrive donc, comme on pouvait le prévoir, à une composition constante. L'excès de chlore trouvé dans la première analyse s'explique naturellement, car j'avais, dans la préparation du chlorure double, employé le chlorure de zinc en excès, en sorte que la première eau mère devait nécessairement en retenir.

Si l'on calcule le poids moléculaire du chlorure double, d'après la proportion de chlore 49,738, moyenne des trois dernières déterminations, on trouve le nombre 285,15, ce qui conduirait à 65,05 pour le poids atomique du zinc.

Il semble donc, à première vue, que c'est là une confirmation parfaite du nombre généralement admis. Mais il me suffira d'ajouter une seule observation pour montrer que ce résultat en prouve au contraire l'inexactitude. En effet, je me suis bientôt aperçu que les cristaux du chlorure double ne disparaissent pas intégralement par la déliquescence. Il reste une couche poreuse, partant de la surface du sel et s'accroissant de plus en plus, qui n'est formée que de chlorure de potassium. Ainsi le sel double se décompose en partie dans sa déliquescence, laissant un résidu de chlorure de potassium; par conséquent, la liqueur qui s'écoule renferme un excès de chlorure de zinc. Celui-ci renfermant plus de chlore que le chlorure de potassium, l'analyse a dû donner un excès de chlore et conduire à un poids atomique trop faible.

La présence du chlorure de zinc en excès peut être

prouvée et sa proportion déterminée, si l'on joint au dosage du chlore celui de l'oxyde de zinc obtenu en précipitant la solution du sel double par le carbonate de soude. On peut ainsi, à l'aide de ces deux données, calculer le véritable poids atomique du zinc (1).

Voici, comme exemple, les données complètes de l'une des analyses faites ainsi :

Pour 100.

Sel.	2,615	Argent... 3,905	Chlore.	1,3011 = 49,755
	2,3285	Oxyde de zinc.....		0,6775 = 29,10

Le dosage du chlore seul, en supposant que le sel analysé ne fût formé que de chlorure double, conduirait au nombre 64,95 pour poids atomique du zinc, et exigerait 28,40 pour 100 d'oxyde de zinc au lieu de 29,10 trouvé par l'expérience. Or on sait que le dosage de l'oxyde de zinc, fait avec le plus grand soin, entraîne presque toujours une légère perte.

Si l'on combine les deux dosages du chlore et de l'oxyde de zinc, on trouve comme résultat de l'analyse :

---

(1) Soient k, z et c les proportions de potassium, de zinc et de chlore contenues dans 100 parties de sel analysé, a le poids de l'oxyde de zinc également pour 100 parties, Z le poids atomique inconnu du zinc, 39,137 et 35,457 les poids atomiques du potassium et du chlore, tels qu'ils résultent des classiques expériences de M. Stas. Les trois inconnues k, z et Z eront déterminées par les équations

$$k + z + c = 100,$$

$$z + z\frac{16}{Z} = a,$$

$$k\frac{35,457}{39,137} + z\frac{70,914}{Z} = c;$$

d'où l'on tire

$$z = 16,9718 + a \times 0,83028 - c \times 0,35705,$$

$$k = 100 - c - z,$$

$$Z = \frac{16\,z}{a - z}.$$

	Pour 100.
Potassium	26,88
Zinc.....	23,37
Poids atomique du zinc ..	65,26

et la composition du sel entraîné par la déliquescence s'établit ainsi :

Potassium.....	26,88	97,99	chlorure double.
Zinc.....	22,41		
Chlore	48,70		
Zinc.....	0,96	2,01	chlorure de zinc.
Chlore	1,05		

Ainsi le liquide qui s'écoule par la déliquescence renferme environ 98 pour 100 de chlorure double et 2 pour 100 de chlorure de zinc en excès. Il est probable d'ailleurs que sa composition varie avec la température. Celle-ci était voisine de 25° lorsque j'ai fait ces expériences.

Le dosage de l'oxyde de zinc n'étant pas susceptible d'une très grande précision, j'ai cru devoir répéter un grand nombre de fois ces analyses, et j'en donne ici les résultats en faisant remarquer que l'on ne doit calculer le poids atomique du zinc que sur les dosages effectués sur un même liquide provenant de la déliquescence, puisque les proportions relatives du chlorure double et du chlorure de zinc en excès peuvent varier, bien que dans d'étroites limites, suivant la température.

				Pour 100.
I. Sel...	2,6785	Argent... 4,0555	Chlore... 1,3323 = 49,741	
	4,001	Oxyde de zinc.....	1,1565 = 28,90	

d'où

$$k = 27{,}05, \quad z = 23{,}21, \quad Zn = 65{,}22.$$

				Pour 100.	
II. Sel...	2,6865	Argent... 4,0655	Chlore... 1,3356 = 49,711		Moy. 49,712
	4,0230	» ... 6,0880	» ... 2,0000 = 49,714		
	4,0170	Oxyde de zinc.....	1,1615 = 28,914		

d'où

$$k = 27,06, \quad z = 23,23, \quad Zn = 65,37.$$

					Pour 100.	
I. Sel...	2,6755	Argent... 4,0505	Chlore...	1,3307 = 49,735	Moy. 49,738
	4,0225	» ... 6,0905	» ...	2,0008 = 49,741	
	4,0265	Oxyde de zinc.....		1,1742 = 29,162	Moy. 29,108
	4,8350	»		1,4048 = 29,054	

d'où

$$k = 26,88, \quad z = 23,38, \quad Zn = 65,31.$$

					Pour 100.	
I. Sel...	2,6455	Argent... 4,0055	Chlore...	1,3159 = 49,740	Moy. 49,735
	4,0455	» ... 6,1240	» ...	2,0118 = 49,731	
	4,0925	Oxyde de zinc.....		1,1863 = 28,987	Moy. 28,981
	4,0015	»		1,1595 = 28,976	

d'où

$$k = 26,99. \quad z = 23,28, \quad Zn = 65,28.$$

En résumé, l'application de cette méthode a donné pour le poids atomique du zinc :

	65,26
	65,22
	65,37
	65,31
	65,28
Moyenne	65,29

La probabilité est que ce nombre soit plutôt un peu trop faible, le dosage du zinc entraînant facilement une très légère perte.

En raison de l'incertitude qui peut résulter de cette cause d'erreur, j'ai cru devoir revenir à la préparation d'un chlorure double purifié par cristallisation. J'y ai consacré tous les liquides obtenus précédemment par la déliquescence spontanée de ce sel et dont une faible partie seulement avait servi aux analyses. J'étais assuré que ces solutions renfermaient précisément le faible excès de chlorure de zinc suffisant pour retenir en dissolution la totalité du chlorure de potassium, en sorte que les cristaux

formés par la concentration ne risquaient de renfermer aucune trace de ce sel à l'état libre. J'ai séparé successivement trois cristallisations obtenues par la concentration de ces liqueurs.

Les cristaux ont été écrasés et pressés entre des feuilles de papier à filtre, pour les débarrasser autant que possible de l'eau mère qui les imprégnait, puis redissous dans l'eau et filtrés pour séparer les fibrilles de papier, enfin leurs dissolutions évaporées, desséchées et analysées. Voici les résultats obtenus :

				Pour 100.	
I. Sel...	4,2935	Argent... 6,4940	Chlore... 2,1334 = 49,690	Moy. 49,699
	3,6498	» ... 5,5225	» ... 1,8142 = 49,708	
	2,8440	Oxyde de zinc	0,8115 = 28,534	
II. Sel...	4,5470	Argent... 6,8765	Chlore... 2,2590 = 49,682	Moy. 49,678
	4,1975	» ... 6,3470	» ... 2,0851 = 49,675	
	3,3230	Oxyde de zinc	0,9445 = 28,423	
III. Sel...	3,7430	Argent... 5,6615	Chlore... 1,8599 = 49,690	
	3,7720	Oxyde de zinc	1,0805 = 28,64	

Le poids atomique du zinc, calculé d'après les dosages du chlore seul, est, pour les trois produits :

	65,28
	65,39
	65,32
Moyenne	65,33

Ici encore il y aurait plutôt à craindre que ce nombre ne fût un peu trop faible, car il est impossible que les cristaux analysés ne retinssent pas quelques traces de l'eau mère, plus riche en chlorure de zinc, dans laquelle ils s'étaient formés.

Je crois cependant que l'on peut accepter ce chiffre comme représentant avec une assez grande approximation le poids atomique du zinc.

L'exactitude de cette conclusion repose entièrement sur le fait que le chlorure double de zinc et de potassium ne

perd aucune trace de chlore par l'évaporation et la dessiccation de sa dissolution. Ce fait paraît suffisamment établi par cette observation que le courant d'air qui a déterminé cette dessiccation traverse, sans la troubler, une solution d'azotate d'argent. Cependant, comme cette circulation d'air a toujours été assez rapide, j'ai tenu à fournir une autre preuve de l'absence de perte de chlore, par une expérience faite sur la dernière des liqueurs obtenues par déliquescence.

Trois dosages du chlore ont été faits sur cette même solution. Pour deux d'entre eux j'ai procédé comme d'habitude, en pesant successivement la solution employée, le sel provenant de son évaporation et de sa dessiccation à haute température et l'argent nécessaire pour la précipitation du chlore. Les résultats en sont indiqués plus haut, rapportés seulement au poids du sel sec. Je les reproduis ici avec le poids de la solution employée. Le troisième dosage a été fait directement sur un poids déterminé de cette même solution, mais sans la soumettre à l'évaporation.

J'ai obtenu ainsi :

Solution.	Argent.	Chlore.	Pour 100.
3,5555.....	4,0055	1,3159	= 37,010
5,4355.....	6,1240	2,0118	= 37,012
5,3115.....	5,9845	1,9660	= 37,014

Les différences rentrent entièrement dans l'ordre des erreurs de pesée, et l'on peut en conclure qu'il n'y a aucune déperdition de chlore.

MAGNÉSIUM.

Il est bien singulier qu'il règne encore une si grande incertitude sur le poids atomique d'un métal si répandu, si employé, et dont l'oxyde ne paraît pas offrir des difficultés particulières pour sa purification. Et cependant les chimistes hésitent entre les nombres 24 et 24,5, différant entre

eux de plus de 2 pour 100. La plupart des chimistes ont adoptéle nombre 24, résultant uniquement des expériences de MM. Marchand et Scheerer; quelques-uns cependant préfèrent le nombre 24,5, qui s'accorde mieux avec toutes les autres déterminations.

Vu l'importance de ce sujet, il me semble convenable de passer en revue et de soumettre à un examen critique les divers travaux faits sur cette question, en laissant cependant de côté quelques expériences trop anciennes pour qu'on puisse y attacher beaucoup de confiance.

La détermination du poids atomique du magnésium a été faite par les méthodes suivantes :

1° Analyse du sulfate, soit par la précipitation au moyen du chlorure de baryum, soit par synthèse directe au moyen de la magnésie pure et de l'acide sulfurique, soit par la décomposition du sulfate par la calcination.

2° Conversion de l'oxalate en oxyde par la calcination.

3° Dosage du chlore dans le chlorure de magnésium.

4° Décomposition du carbonate par la calcination.

M. Th. Scheerer (1) et M. Jacquelain (2) ont employé la précipitation du sulfate de magnésie par le chlorure de baryum. Il résulte des expériences du premier que 100 parties de sulfate de magnésie produisent 193,662 de sulfate de baryte, ce qui, avec les poids atomiques actuellement admis pour le soufre et le baryum (S = 32,06, Ba = 137,10), donnerait pour le poids atomique du magnésium 24,25. D'après M. Jacquelain, 100 de sulfate de magnésie produisent 193,858 de sulfate de baryte, d'où

$$Mg = 24,21.$$

Mais on sait maintenant que cette méthode ne peut pas donner des résultats très exacts, le sulfate de baryte entraînant toujours avec lui une partie de l'oxyde en présence

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. LXIX, p. 535.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXII, p. 202.

duquel il s'est formé. M. Scheerer l'a lui-même reconnu (1) et a cherché à corriger en conséquence les résultats directs de ses observations. Mais le principe de cette correction est absolument incertain, car on ignore à quel état la magnésie a été entraînée par le sulfate de baryte. A l'état de chlorure, lequel aura été en grande partie converti en oxyde par la calcination, elle donne lieu à une augmentation du poids du sulfate de baryte, et par suite à une diminution du poids atomique du magnésium. Mais, si elle a été entraînée à l'état de sulfate, on a dû obtenir un poids atomique trop élevé.

Le poids atomique obtenu par cette méthode ne peut donc pas être pris en sérieuse considération.

La synthèse directe du sulfate de magnésie, au moyen de la magnésie pure et de l'acide sulfurique, a été faite plusieurs fois.

MM. Svanberg et Nordenfeldt (2) ont fait trois expériences, au moyen de la magnésie préparée par une forte calcination de l'oxalate pur, et trouvé que 100 de magnésie produisent 296,68 de sulfate, d'où

$$Mg = 24,70.$$

M. Bahr (3) a obtenu, pour moyenne de trois expériences, 296,20 de sulfate pour 100 de magnésie, d'où

$$Mg = 24,80.$$

M. Jacquelain (4) a obtenu 297,97 de sulfate, d'où $Mg = 24,48$.

Dans le Mémoire où MM. Marchand et Scheerer (5) décrivent leurs expériences sur la décomposition du carbo-

(1) *Poggendorff's Annalen*, t. LXX, p. 407.
(2) *Journal für prakt. Chemie*, t. XLV, p. 473.
(3) *Ibid.*, t. LVI, p. 310.
(4) *Loc. cit.*
(5) *Journal für prakt. Chemie*, t. L, p. 385.

nate de magnésie, qui les conduisent à adopter le nombre 24, ils élèvent contre la méthode précédente deux objections. Suivant eux, l'évaporation de l'acide sulfurique en excès peut entraîner de la magnésie. Comme ils n'indiquent aucune expérience à l'appui de cette opinion, on ne peut la considérer que comme une hypothèse formellement contredite par l'observation de M. Jacquelain, qui a obtenu par la synthèse un poids de sulfate exactement égal à celui qu'il avait employé pour en retirer la magnésie par une forte calcination. Mes propres expériences, comme on le verra plus loin, montrent aussi que cette cause d'erreur, si elle existe, est à peu près négligeable.

L'autre objection est que la magnésie, obtenue par la décomposition du carbonate ou de l'oxalate, retient toujours un peu d'acide carbonique même après la calcination la plus énergique. J'aurai à revenir sur ce point. Mais admettons comme exacte la conclusion qu'ils tirent de leurs expériences; il ne faut pas en exagérer l'importance. On voit en effet que, dans toutes leurs expériences, la quantité d'acide carbonique demeurée dans la magnésie, après une forte calcination, a été inférieure à $\frac{1}{1000}$. Une seule fois elle a atteint 1,72 pour 1000, mais dans un essai où ils s'étaient bornés à chauffer le carbonate sur une simple lampe à alcool à double courant (lampe Berzelius). Supposons que MM. Svanberg et Nordenfeldt se soient bornés à une calcination aussi modérée et que leur magnésie, par conséquent, ait retenu 1,72 pour 1000 d'acide carbonique; si l'on corrige leurs expériences d'après cette supposition, on trouvera que, dans leurs trois essais, ils ont employé $5^{gr},4660$ de magnésie au lieu de 5,4754 pour obtenir 16,2444 de sulfate, soit 297,19 pour 100, et que le poids atomique du magnésium serait 24,60 au lieu de 24,70.

L'analyse du sulfate de magnésie par une forte calcination, qui le transforme en magnésie pure, n'a été faite que par M. Jacquelain, en une seule expérience qui lui a donné

un résultat identique à celui obtenu par la synthèse : donc Mg = 24,48.

La détermination du poids atomique du magnésium par l'oxalate est due à MM. Svanberg et Nordenfeldt (1); ces savants ont constaté que cet oxalate, séché à 100° ou 105°, retient une proportion d'eau invariable, correspondant à deux molécules. Ils ont donc déterminé par quatre expériences bien concordantes la perte de poids que subit cet oxalate par la calcination qui le convertit en magnésie. Il en résulte pour le poids atomique du magnésium le nombre 24,69. Si l'on suppose que la calcination ait été insuffisante, comme l'admettent MM. Marchand et Scheerer, pour chasser tout l'acide carbonique, et qu'il en soit resté autant que dans leur expérience faite sur la simple lampe Berzelius, on trouve que ce poids se réduit à 24,59.

Je n'attache pas, pour ce qui me concerne, une grande importance à cette détermination. De nombreux exemples en effet pourraient être invoqués pour établir que la dessiccation d'un sel hydraté à une température déterminée peut très bien amener une composition parfaitement constante, sans qu'elle réponde nécessairement à une formule déterminée.

M. Dumas (2) a fait onze expériences sur la précipitation du chlorure de magnésium par l'argent. Mais il conclut lui-même de ses recherches que la préparation d'un chlorure de magnésium pur présente de telles difficultés qu'il est impossible d'obtenir ainsi un résultat inspirant toute confiance. Disons cependant que les nombres obtenus pour le poids atomique du magnésium ont varié de 24,38 à 24,94, en moyenne 24,60.

Toutes ces méthodes, comme on le voit, ont donné des nombres bien supérieurs à 24, dépassant même pour la

(1) *Loc. cit.*

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 189.

plupart 24,5. Nous arrivons enfin au travail le plus étendu et le plus laborieux sur ce sujet, au Mémoire de MM. Marchand et Scheerer (1), dans lequel ils décrivent leurs nombreuses expériences sur la composition du carbonate de magnésie, d'où ils concluent que le poids atomique du magnésium est 24. Ce travail inspire la plus grande confiance, soit par le nombre des expériences, soit par le poids considérable des matières employées, soit par les précautions de toutes sortes décrites par les auteurs. Aussi n'est-il pas étonnant que la plupart des chimistes en aient admis les résultats, quelque différents qu'ils soient de ceux obtenus par tous les autres procédés. Cependant il m'est impossible de ne pas voir une cause grave d'incertitude dans le fait qu'ils ont employé dans tous leurs essais le carbonate de magnésie naturel, tantôt le carbonate cristallisé et assez transparent de Snarum, tantôt le carbonate compact et opaque de Frankenstein, et c'est ce dernier qui leur donne les résultats auxquels ils attachent le plus de confiance.

Sans doute ils ont analysé ces minéraux et tenu compte de très petites quantités de matières étrangères dont la présence était indiquée par leurs analyses; mais on sait combien peu on doit compter sur l'emploi des méthodes analytiques, lorsqu'il s'agit de rechercher de très petites quantités de matières disséminées dans une grande masse d'un corps étranger. Nous en avons du reste la preuve dans les expériences mêmes de MM. Marchand et Scheerer. Ils avaient cru constater que leur carbonate de magnésie ne renfermait pas de chaux. Neuf ans plus tard (2), M. Scheerer avait l'occasion de constater que la méthode employée pour précipiter la chaux en présence de la magnésie par l'oxalate d'ammoniaque, et que l'on avait tou-

(1) *Journal für prakt. Chemie*, t. L, 385.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. 110, p. 236.

jours considérée comme parfaitement exacte, était incapable de déceler la présence de la chaux dans un grand excès de magnésie et que l'on pouvait constater la présence de cette base dans le carbonate employé dans leurs anciennes expériences en précipitant les sulfates par l'alcool. Un fait analogue n'a-t-il pas pu se présenter pour d'autres corps? Les auteurs assurent qu'ils n'ont point trouvé d'alcalis dans les minéraux qu'ils ont analysés; mais la recherche des alcalis dans une grande masse de magnésie est certainement plus difficile encore que celle de la chaux : ils peuvent donc bien leur avoir aussi échappé. Il est vrai qu'ils ajoutent aussi que leur présence, si on la suppose, aurait donné lieu à une élévation du poids atomique du magnésium. Il y a là une erreur évidente. Cet argument serait vrai si les carbonates alcalins étaient absolument fixes, ce qui n'est point le cas. A la température très élevée qu'ont employée MM. Marchand et Scheerer, ces carbonates ont dû se volatiliser au moins en grande partie : de cette perte a dû résulter un poids atomique trop faible. On peut même remarquer que la supposition de cette présence de carbonates alcalins expliquerait les faits assez singuliers observés par ces savants. Il semble étrange en effet que la calcination la plus énergique ne parvienne pas à décomposer complètement le carbonate de magnésie, dont l'acide commence déjà à être expulsé à 170° d'après MM. Marchand et Scheerer, tandis qu'elle suffit pour la décomposition complète du sulfate qui commence à peine à s'altérer à la chaleur rouge.

Enfin, est-il bien certain que le carbonate de magnésie naturel, qui s'est formé probablement dans des eaux chargées d'acide carbonique sous une forte pression, ne renferme point de bicarbonate?

J'aurais voulu m'assurer que les objections précédentes ne reposent pas sur de pures hypothèses et constater comment se comporte, sous l'influence de la calcination,

un carbonate de magnésie parfaitement pur. J'avais préparé ce sel dans ce but en faisant dissoudre dans l'eau au moyen d'un courant de gaz acide carbonique, et précipitant ensuite le carbonate par l'action d'une chaleur modérée, de la magnésie pure obtenue par la calcination du sulfate dans les expériences que je décrirai plus loin. Mes essais ne m'ont pas donné un résultat tout à fait satisfaisant, n'ayant pas réussi à me mettre complètement à l'abri de variations de poids du creuset de platine employé dans ces longues calcinations (1).

Voici, en effet, les résultats obtenus dans trois expériences. J'indique :

1° Le poids de la magnésie obtenue par une simple cal-

(1) La perte de poids que présente souvent un creuset de platine après une calcination un peu prolongée n'est nullement en rapport avec la température à laquelle il a été porté. Elle dépend essentiellement de l'état de poli plus ou moins parfait de sa surface et de la nature plus ou moins oxydante de la flamme à laquelle il est exposé. Si le creuset est neuf ou si l'on a eu le soin de le repolir avec un brunissoir ou en le frottant avec un liège et du sable rond (sable de mer), comme l'a recommandé Berzelius, si de plus la flamme est toujours et dès le début fortement oxydante, la perte de poids est souvent nulle ou, en tout cas, presque insignifiante, quelque énergique qu'ait été la calcination. Elle est au contraire très notable si la surface est altérée et si la flamme est carburante, même sans l'être au point de donner lieu à un dépôt de noir de fumée. Cette perte peut même dans ce cas atteindre une proportion extraordinaire. Je citerai comme exemple une première expérience que j'ai faite sur le carbonate de magnésie dans le but de rechercher si j'arriverais à un poids constant par la simple calcination sur un bec Bunsen ordinaire. Les pesées se faisaient toutes les deux heures. Au bout de la cinquième, j'ai dû y renoncer, observant non seulement chaque fois une perte nouvelle, mais encore une augmentation de ces pertes dans chaque nouvelle calcination. Ayant repesé le creuset après l'avoir lavé avec de l'acide chlorhydrique, j'ai constaté qu'il avait perdu $0^{gr},037$ dans ces dix heures, le poids du creuset étant d'environ 20^{gr}. J'avais remarqué à plusieurs reprises comme des étincelles jaillissant de la surface. Le même creuset ayant été repoli au brunissoir m'a servi ensuite à une analyse du sulfate de magnésie par la calcination à la haute température du chalumeau à gaz, mais en ayant soin d'avoir, dès le commencement, une flamme très oxydante, et n'a offert après cette opération aucune variation de poids.

cination d'une heure sur un bec Bunsen ordinaire, le creuset étant maintenu assez haut pour éviter la carburation, la température par conséquent étant assez peu élevée;

2° La perte de poids subie dans une seconde calcination d'une heure sur une lampe à gaz, formée de trois becs Bunsen dont les flammes se réunissent dans une fente circulaire, avec un jet d'air central alimenté par une trompe. Cette lampe atteint la température de fusion de l'argent;

3° La perte résultant d'une troisième calcination au chalumeau à gaz dans le four de MM. Forquignon et Leclerc qui n'est autre chose que le chalumeau de Schlœsing renversé, la flamme arrivant par-dessous le creuset. La température y est assez élevée pour qu'on ne puisse prolonger l'opération plus de dix minutes sans danger de fusion pour le triangle en fil de platine assez épais qui supporte le creuset. Mais j'ai toujours répété la calcination une seconde fois pour constater qu'il n'y avait plus de seconde perte;

4° La perte de poids du creuset à la suite de ces trois calcinations.

Magnésie calcinée, bec Bunsen.	1,5430	1,6990	1,8795
Perte de poids par la deuxième calcination.....	0,0028	0,0006	0,0005
Perte de poids par la troisième calcination.....	0,0000	0,0004	0,0006
Perte de poids du creuset.....	0,0003	0,0013	0,0004

Comme on ne peut pas prendre le poids du creuset dans l'intervalle des trois calcinations, il reste incertain si la perte qu'il a subie s'est produite dans l'une plutôt que dans l'autre de ces opérations, mais il résulte en tout cas de ces chiffres que, lorsque le carbonate de magnésie a été calciné à une température d'environ 1000°, il n'éprouve plus

par une calcination ultérieure, la plus énergique possible, qu'une perte nulle ou insignifiante.

En revanche, j'ai pu constater que, si l'on ajoute 5 pour 100 de son poids de carbonate de soude à de la magnésie amenée à un poids invariable par la calcination du sulfate, il suffit de deux calcinations de dix minutes au chalumeau à gaz pour la ramener exactement à son poids primitif, tout le carbonate alcalin étant volatilisé.

Je passe maintenant à l'exposition de mes propres expériences.

De toutes les méthodes employées pour la détermination du poids atomique du magnésium, celle qui me paraît présenter le moins de causes d'erreur est celle qui repose sur la composition du sulfate, en raison surtout de l'avantage que l'on a de pouvoir l'établir soit par la synthèse directe, soit par l'analyse au moyen d'une simple calcination. J'ai d'ailleurs cherché à lier cette recherche à celle des différences que pourraient présenter les produits successifs de la décomposition de l'azotate de magnésie par la chaleur. Mais je signalerai d'abord les conditions auxquelles il faut s'astreindre pour obtenir des résultats satisfaisants dans ces expériences.

Pour procéder à la synthèse du sulfate, que la magnésie ait été obtenue par la calcination du carbonate, de l'azotate ou du sulfate, la première condition est de la soumettre à la calcination la plus énergique au moyen du chalumeau à gaz et de constater que son poids est devenu constant. Cette précaution est particulièrement nécessaire pour la magnésie provenant de l'azotate, qui ne perd les dernières traces de composés nitreux qu'après la calcination la plus forte et assez prolongée. J'avais cru d'abord que la perte de poids constatée dans ces dernières calcinations devait tenir à la présence de quelques traces de sulfate, mais j'ai dû reconnaître qu'il n'en était point ainsi. Si l'on essaye en effet de dissoudre la magnésie, provenant de la décompo-

sition de l'azotate, dans l'acide chlorhydrique en présence d'iodure de potassium et d'amidon, on observe une coloration bleue qui ne cesse de se produire que lorsque le poids est devenu constant à la suite de la plus forte calcination.

Il en résulte en outre cet avantage que, si la magnésie avait renfermé des alcalis, ils seraient complètement volatilisés, et que la magnésie elle-même, ayant perdu son hygrométricité, peut être pesée beaucoup plus facilement.

En revanche, il est vrai, sa dissolution par l'acide sulfurique étendu est rendue très lente. C'est là la partie longue et délicate de l'opération. Il faut éviter une action trop vive qui donnerait lieu au dégagement brusque des bulles d'air contenues dans les pores de la magnésie, risquant d'entraîner des gouttelettes de la dissolution. D'un autre côté, l'action à froid est à peu près nulle. Il faut donc chauffer à une température voisine de l'ébullition sans cependant atteindre celle-ci.

La dissolution étant opérée, on évapore à siccité et l'on chasse l'acide sulfurique en excès en opérant comme je l'ai dit dans un article précédent (¹), à propos de l'application de cette méthode à la détermination des poids atomiques du bismuth et du manganèse. On doit remarquer seulement que, dans ce cas, l'expulsion de l'acide sulfurique exige une chaleur bien plus élevée et plus prolongée pour être complète et pour que le poids du sulfate devienne constant. Il faut pour cela atteindre la température du rouge naissant; il ne faudrait pas cependant la dépasser : le sulfate de magnésie ne résiste pas en effet aussi complètement qu'on le croit généralement à une chaleur rouge un peu prononcée.

Il est facile de s'assurer que l'on a atteint une tempéra-

(¹) Page 301.

ture suffisante; en effet, la plus petite quantité d'acide en excès se reconnaît aisément par la réaction acide de la dissolution du sulfate de magnésie. Mais, si la calcination avait été trop forte, on n'en serait pas averti par la production d'un résidu insoluble lorsqu'on essayerait de redissoudre le sulfate; celui-ci peut en effet tenir en dissolution un petit excès de base. Toutefois la liqueur présenterait dans ce cas une réaction alcaline.

La décomposition du sulfate de magnésie par la calcination est une opération beaucoup plus rapide et plus facile. La dessiccation du sel est complète, et son poids devient invariable longtemps avant que l'on atteigne la chaleur rouge sombre, que le sulfate lui-même supporte sans inconvénient. D'ailleurs une calcination de dix minutes au chalumeau à gaz suffit pour en opérer la complète décomposition, en sorte qu'une seconde opération semblable ne détermine aucune nouvelle perte de poids; d'ailleurs le produit dissous par l'acide chlorhydrique ne donne lieu à aucun trouble par l'addition de chlorure de baryum.

Mais il ne faudrait pas opérer avec une telle rapidité pour obtenir le poids exact de la magnésie. En effet, par une application trop brusque d'une forte chaleur, le sulfate de magnésie fond et se décompose en bouillonnant, en sorte qu'une perte est inévitable. Mais, si l'on chauffe graduellement, en commençant par exposer le creuset pendant une heure ou deux sur la flamme d'une lampe à gaz alimentée par le courant d'une trompe, on n'a à craindre aucune fusion ni aucune projection.

Naturellement on doit s'assurer, après l'opération, que le creuset n'a pas subi lui-même de perte de poids, et au besoin en tenir compte. Mais en opérant comme je l'ai fait, avec une flamme toujours oxydante, cette perte est le plus souvent nulle.

Une première série de synthèses a été faite avec de la magnésie préparée de la manière suivante :

J'ai pris la magnésie calcinée pure des fabriques de produits chimiques et l'ai soumise à des lavages prolongés, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne produisît plus aucun trouble par l'addition du chlorure de baryum, puis je l'ai dissoute par l'acide azotique pur à l'ébullition en ayant soin d'arrêter l'addition d'acide lorsqu'il restait encore une petite quantité de magnésie, qu'on a séparée par filtration. Elle contenait passablement de silice et quelques traces d'oxyde de fer. La dissolution a été saturée d'acide sulfhydrique, qui n'a produit ni trouble ni coloration. L'addition d'ammoniaque par petites portions a donné lieu à un précipité qui se redissout complètement jusqu'à ce que l'excès d'acide sulfhydrique soit saturé; on en a encore ajouté un peu pour donner un faible précipité de magnésie, qui était à peine colorée en gris par une trace de sulfure de fer. On a filtré et ajouté un peu d'oxalate d'ammoniaque qui n'a produit, même après vingt-quatre heures, aucun précipité d'oxalate de chaux, ce qui, il est vrai, d'après les expériences de Th. Scheerer, ne prouve pas l'absence complète de cette base. Le sulfhydrate d'ammoniaque a été chassé par l'ébullition, la liqueur a été filtrée de nouveau pour séparer un peu de soufre, acidulée par l'acide azotique pour détruire la petite quantité d'acide oxalique ajoutée, puis soumise à une série d'évaporations et de décompositions partielles de l'azotate par la chaleur, de manière à partager toute la masse en six produits successifs, qui ont été chacun soumis à des lavages prolongés. Un dernier produit a été obtenu par une dernière décomposition du sel resté le dernier en dissolution, mais on a dû le rejeter, ayant reconnu qu'il renfermait une notable proportion de chaux. Celle-ci, en effet, base beaucoup plus énergique que la magnésie, avait dû se concentrer en entier dans cette dernière portion.

Un échantillon de chacun de ces produits a été converti en sulfate, en suivant les précautions que j'ai indiquées plus

haut, et j'ai obtenu ainsi pour 100 parties de magnésie les poids suivants de sulfate :

298,10
297,76
297,83
298,29
297,90
298,32

Je donne ces résultats sans autre détail, me bornant à en conclure que la décomposition fractionnée de l'azotate de magnésie par la chaleur donne une série de produits dans lesquels on n'observe aucune variation systématique et progressive du poids atomique, en sorte qu'il n'y a pas lieu de supposer que la magnésie se scinde par ce procédé en corps différents les uns des autres.

Mais ces nombres ne sont pas assez exacts pour servir à la détermination du poids atomique du magnésium. En effet, ayant opéré sur une assez grande quantité de matière, j'ai dû me servir d'une grande capsule de porcelaine pour ces évaporations et décompositions, et il en est résulté une altération sensible de la pureté de la magnésie. Ainsi j'ai pu constater dans tous les cas, en redissolvant le sulfate dans l'eau, la présence d'un peu de silice. J'en ai tenu compte en déduisant son poids de ceux de la magnésie et du sulfate, mais on peut craindre que d'autres impuretés n'aient été produites par la même cause.

En conséquence, j'ai repris la magnésie provenant des expériences précédentes, je l'ai redissoute dans l'acide azotique en en laissant une petite partie non dissoute et j'ai séparé, par filtration, ce résidu contenant en outre la silice et peut-être de l'alumine. Enfin la liqueur a été soumise aux évaporations et décompositions partielles dans une capsule de platine. De ce traitement sont résultés cinq produits successifs, dont la transformation en sulfate a donné les résultats rapportés ci-après sous les n°s 1-5.

Trois autres essais (6, 7, 8) ont été faits avec de la magnésie provenant de la calcination du sulfate, obtenue dans les expériences décrites plus loin sur la décomposition de ce sel par la chaleur.

Deux autres enfin (9, 10) ont porté sur la magnésie provenant d'une forte calcination du carbonate. Ce carbonate avait été lui-même préparé en dissolvant dans l'eau par un courant d'acide carbonique, et précipitant par la chaleur, une partie de celle qui avait été obtenue par la calcination du sulfate.

Voici les résultats de ces dix expériences :

	Magnésie.	Sulfate.	Pour 100.	Poids atomique.
1. De l'azotate....	1,5635	4,6620	298,17	24,40
2. »	1,4087	4,2025	298,32	24,37
3. »	1,5917	4,7480	298,30	24,37
4. »	1,4705	4,3855	298,23	24,39
5. »	1,4778	4,4060	298,15	24,40
6. Du sulfate....	1,6267	4,8530	298,33	24,37
7. »	1,3654	4,0740	298,37	24,36
8. »	1,9575	5,8390	298,29	24,37
9. Du carbonate...	1,6965	5,0600	298,26	24,38
10. »	1,8680	5,5715	298,26	24,38
Moyenne..			298,27	24,38

Pour déterminer le poids atomique du magnésium par la décomposition du sulfate, je suis parti d'un sulfate de magnésie pur fourni par la fabrique L. Marquart, de Bonn. J'ai constaté que sa dissolution n'était ni troublée ni colorée par le sulfhydrate d'ammoniaque. Je n'avais donc à craindre la présence d'aucun sulfate métallique isomorphe avec celui de magnésie. Dans de telles circonstances, on peut compter sur des cristallisations répétées comme donnant un moyen facile d'obtenir un sel parfaitement pur.

Une première série de déterminations (1-6) a été faite sur les produits de quatre cristallisations successives.

Dans la crainte de la présence de la chaux, que l'oxalate d'ammoniaque est impuissant à manifester, j'ai fait une seconde série d'expériences (7-12) sur les produits obtenus, en précipitant une dissolution de sulfate par des additions successives d'alcool. D'après les observations de M. Th. Scheerer, la plus faible quantité de chaux est entraînée en totalité dans le premier précipité.

Enfin une dernière expérience (13) a porté sur un sulfate que j'ai fait cristalliser à dessein dans une dissolution rendue faiblement acide par l'addition d'une très petite quantité d'acide sulfurique; il avait été lavé d'abord avec très peu d'eau, puis avec de l'eau à laquelle j'ajoutais des quantités croissantes d'alcool.

Cet essai avait pour but de répondre à une objection qui aurait pu, à la rigueur, être soulevée. Le sulfate de magnésie peut dissoudre une petite quantité de magnésie en excès. On pourrait supposer que le sel que j'ai employé renfermait dès le principe cet excès de base. Il est peu probable, dans ce cas, que cette proportion de base en excès se fût maintenue la même dans toutes les cristallisations successives, néanmoins j'ai trouvé convenable d'aller au-devant de cette objection.

Voici les résultats de ces déterminations :

		Sulfate.	Magnésie.	Sulfate pour 100.	Poids atomique.
1.	1re cristallisation.....	3,7705	1,2642	298,25	24,38
2.	»	4,7396	1,5884	298,39	24,35
3.	2e »	3,3830	1,1345	298,19	24,39
4.	»	4,7154	1,5806	298,33	24,37
5.	3e »	4,5662	1,5302	298,43	24,35
6.	4e »	4,5640	1,5300	298,30	24,37
7.	1er précipité par l'alcool...	3,2733	1,0979	298,14	24,41
8.	2e » ...	4,8856	1,6378	298,30	24,37
9.	3e » ...	5,0092	1,6792	298,31	24,37
10.	4e » ...	5,3396	1,7898	298,33	24,37
11.	5e » ...	5,1775	1,7352	298,38	24,36
12.	6e » ...	5,0126	1,6807	298,24	24,38
13.	Cristallisé dans liqueur acide.	5,0398	1,6894	298,32	24,37

L'expérience 7 doit évidemment être rejetée : la présence de la chaux se manifeste par l'élévation du poids atomique dans ce premier produit précipité par l'alcool.

La moyenne des douze autres déterminations donne 298,314 de sulfate pour 100 de magnésie et 24,37 pour le poids atomique du magnésium. L'accord de ces résultats avec ceux obtenus par la synthèse du sulfate me fait considérer ce chiffre comme méritant confiance.

J'aurais voulu contrôler ce résultat par quelque autre méthode, et j'ai tenté de le faire par l'analyse du chlorure double de magnésium et de potassium, de même que j'avais employé le chlorure double de zinc et de potassium pour déterminer le poids atomique du zinc : j'ai dû y renoncer.

Le chlorure double de magnésium et de potassium ne peut être obtenu en cristaux que dans une dissolution renfermant un très grand excès de chlorure de magnésium. Lorsque ses cristaux réunis dans un entonnoir sont abandonnés à la déliquescence à une température de 25° à 30°, la liqueur qui s'écoule renferme dans 100 parties :

Chlorure de potassium	3,50
Chlorure de magnésium.....	26,75

ou

Chlorure double $MgCl^2 + KCl$..	7,97
Chlorure de magnésium en excès.	22,28

Il faut donc que le chlorure double soit accompagné d'un poids, à peu près trois fois plus grand que le sien, de chlorure de magnésium en excès, pour que ses cristaux ne risquent pas d'être mélangés de cristaux de chlorure de potassium. On conçoit que des cristaux formés dans de telles conditions, et qui ne peuvent être lavés sans se décomposer, n'offriraient aucune garantie de pureté. J'ai d'ailleurs constaté qu'on ne peut les dessécher sans qu'il se produise un dégagement d'acide chlorhydrique, peut-être dû, il est vrai, à la présence du chlorure de magnésium libre.

RECHERCHES SUR L'URANIUM;

PAR M. ALFRED DITTE.

I. — ACTION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE SUR L'OXYDE D'URANIUM.

1. Lorsqu'on traite l'oxyde vert d'uranium U^3O^4 par de l'acide fluorhydrique concentré, l'attaque, lente à froid, devient rapide dès que la température atteint 50°. Quand l'acide est en excès, tout l'oxyde se dissout et un faible dégagement gazeux se manifeste en donnant naissance à une mousse verte peu abondante; l'oxyde se transforme entièrement, d'autant mieux qu'il a été moins calciné, et l'on obtient, d'une part une liqueur jaune verdâtre, de l'autre une poudre verte extrêmement fine et légère, qui par le repos se rassemble au fond du vase. On peut séparer cette dernière par filtration, mais il est préférable auparavant d'évaporer la liqueur à sec pour chasser l'excès d'acide fluorhydrique; on reprend par l'eau bouillante, qui dissout le sel jaune en laissant un résidu vert très difficile à laver, car il se colle à la surface du filtre et en bouche les pores complètement. La liqueur jaune lentement évaporée abandonne de petits cristaux qui, séchés à 120°, présentent la composition suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Uranium...	60,98	60,91
Fluor	38,40	38,57
Hydrogène .	0,62	0,52
	100,00	100.00

qui correspond à la formule U^2Fl^3,HFl.

La composition de la matière ne change pas, lorsque, après l'avoir traitée par l'eau oxygénée pour peroxyder complè-

tement l'uranium, on la soumet à une cristallisation nouvelle.

2. Le fluorhydrate de sesquifluorure d'uranium, chauffé dans un creuset fermé, fond d'abord en une liqueur jaune, puis laisse dégager de l'acide fluorhydrique, et il se sublime parfois des traces d'une matière blanche dont nous parlerons plus loin. Si on laisse l'air pénétrer dans le creuset, son oxygène décompose le fluorure avec lequel il se trouve en contact, de sorte que la décomposition, très lente dans un creuset fermé, s'effectue rapidement, au contraire, si la calcination se fait à l'air libre. A un moment quelconque de l'opération, le creuset renferme du protoxyde d'uranium sous la forme de cristaux noirs, brillants, et du fluorure non décomposé; ce dernier est très soluble dans l'eau, qui l'enlève avec facilité; il a perdu tout son excès d'acide fluorhydrique et présente la formule U^2Fl^3 du sesquifluorure. Il contient, en effet:

	Trouvé.	Calculé.
Uranium.....	67,72	67,78
Fluor	32,28	32,22
	100,00	100,00

3. La substance verte restée sur le filtre et insoluble dans l'eau est aussi fort peu soluble dans l'acide fluorhydrique ou dans les acides étendus, même à chaud; elle se dissout entièrement dans un mélange d'eau régale et d'acide sulfurique dilué et contient:

	Trouvé.	Calculé.
Uranium.....	77,54	77,42
Fluor	12,24	12,26
Oxygène.....	10,22	10,32
	100,00	100,00

nombres qui correspondent à la formule U^2O^2Fl.

4. Ces données permettent de se rendre compte de ce

qui se passe lorsqu'on traite l'oxyde vert U^3O^4 par l'acide fluorhydrique. Si l'on regarde l'oxyde vert comme pouvant, dans des conditions convenables, se dédoubler en sesquioxyde et en protoxyde

$$2(U^3O^4) = 2U^2O^3 + U^2O^2,$$

le sesquioxyde au contact de l'acide fluorhydrique donne de l'eau et du sesquifluorure qui se combine avec une partie de l'acide en excès ; quant au protoxyde, il se comporte là encore comme un corps simple, se combinant au fluor en mettant en liberté de l'hydrogène qui constitue le faible dégagement gazeux constaté. La réaction peut alors s'écrire

$$2U^3O^4 + 9HFl = 2(U^2Fl^3, HFl) + U^2O^2Fl + 6HO + H.$$

On peut vérifier cette formule en traitant un poids déterminé d'oxyde vert par de l'acide fluorhydrique, évaporant à sec et séparant par l'eau le fluorhydrate de fluorure du fluorure d'uranyle ; les poids de ces deux composés sont entre eux dans un rapport très voisin de celui qu'on déduit de la formule. On trouve, par exemple :

U^2Fl^3, HFl.....	1110	dont le rapport est 2,423.
U^2O^2Fl.....	458	

Le rapport théorique serait 2,542 ; cette faible différence s'explique par la très grande difficulté que l'on éprouve à laver le fluorure U^2O^2Fl et à le séparer des traces du sel soluble qu'il peut retenir.

Le sel U^2O^2Fl peut s'obtenir également en traitant, par l'acide fluorhydrique concentré et chaud, le protoxyde d'uranium provenant de la réduction de l'oxyde vert par l'hydrogène, au rouge ; toutefois l'attaque est extrêmement lente, et l'on n'obtient qu'une faible quantité de fluorure par ce procédé.

Ce fluorure doit être regardé comme un fluorure d'uranyle $(U^2O^2)Fl$, analogue au chlorure $(U^2O^2)Cl$, et non pas

comme un oxyfluorure dérivé de U^2O^3 ou de U^2Fl^3. Il se distingue, en effet, du sesquifluorure et de son dérivé, que nous décrirons plus loin, en ce qu'il est vert, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant, en donnant une liqueur verte dans laquelle l'ammoniaque produit un précipité brun verdâtre de protoxyde hydraté; les premiers, au contraire, sont jaunes, solubles dans l'eau, et donnent une solution dans laquelle l'ammoniaque produit un précipité jaune d'uranate d'ammoniaque.

5. Chauffée dans un creuset fermé, cette substance fond au rouge, puis elle émet des vapeurs très denses qui augmentent quand on porte la température au rouge vif. Ces vapeurs se condensent au rouge sombre sur les parois du creuset en une neige très légère, formée de belles aiguilles blanc jaunâtre et transparentes; bientôt le sublimé cesse de se produire, et il reste au fond du creuset des cristaux noirs, brillants, de protoxyde d'uranium.

La matière volatile est extrêmement soluble dans l'eau; elle donne une solution jaune et contient :

	Trouvé.	Calculé.
Uranium.....	72,24	72,28
Fluor	22,85	22,89
Oxygène.....	4,91	4,83
	100,00	100,00

Elle a donc pour formule U^2OFl^2.

Le fluorure d'uranyle soumis à l'influence de la chaleur se dédouble donc en oxyfluorure volatil U^2OFl qui se sublime, et en sesquioxyde d'uranium; mais celui-ci, très instable, perd immédiatement une partie de son oxygène et se transforme dans cette atmosphère fluorée en protoxyde cristallisé

$$2(U^2O^2Fl) = U^2OFl^2 + U^2O^3,$$
$$U^2O^3 = U^2O^2 + O.$$

Les nombres qui suivent vérifient cette manière de voir.

U^2O^2Fl employé..... 24o

	Trouvé.	Calculé.
UO cristallisé formé..	112	111
U^2OFl^2 recueilli.....	13o	13o

Le sesquioxyde U^2O^3 est décomposé sous l'action de la chaleur, non pas en protoxyde et oxygène, mais en donnant de l'oxyde vert U^3O^4. La présence de vapeurs fluorées change le mode de décomposition et permet la formation du protoxyde. Ainsi, quand on ajoute à de l'oxyde vert U^3O^4 quelques gouttes d'acide fluorhydrique et que l'on calcine, cet oxyde perd un quart de son oxygène et se transforme en protoxyde noir cristallisé. Ainsi, par exemple, $0^{gr},149$ d'oxyde U^3O^4 calcinés avec quelques gouttes d'acide fluorhydrique laissent $0^{gr},144$ de protoxyde cristallisé.

C'est la quantité théorique, et c'est évidemment là le moyen le plus simple pour obtenir le protoxyde d'uranium.

L'oxyfluorure U^2OFl^2 est une neige blanc jaunâtre, très soluble dans l'eau; il fond au rouge et se volatilise presque immédiatement en donnant d'épaisses fumées qui se condensent sur les parties relativement froides du creuset. L'oxygène de l'air décompose immédiatement la vapeur d'oxyfluorure et transforme la neige blanche en une suie noire complètement insoluble de protoxyde. Les aiguilles d'oxyfluorure brusquement chauffées à l'air deviennent noires et se transforment, sans perdre leur forme, en protoxyde cristallisé.

Le fluorure d'uranyle U^2O^2Fl, chauffé au rouge dans l'hydrogène, perd une grande partie de son fluor et donne de l'acide fluorhydrique. Finalement, il ne reste que du protoxyde cristallisé; mais, tant que la décomposition demeure incomplète, on obtient, en chauffant fortement la matière, un sublimé d'oxyfluorure, U^2OFl^2, cristallisé.

II. — Action des fluorures alcalins sur l'oxyde vert d'uranium.

6. Quand, au lieu de faire agir l'acide fluorhydrique sur l'oxyde vert d'uranium, on le traite par du fluorure neutre de potassium fondu, en ajoutant un peu de carbonate de potasse pour assurer la neutralité du fluorure, l'oxyde se change au bout de quelques instants en belles paillettes jaunes, transparentes, insolubles dans l'eau chaude ou froide, et faciles à séparer par conséquent du fluorure de potassium. Ces cristaux affectent la forme de tables minces, hexagonales régulières ; elles ne sont pas altérées par une calcination au rouge, et elles se dissolvent avec facilité dans les acides étendus. En chauffant ces paillettes avec un excès de chlorhydrate d'ammoniaque distillé, dans un tube porté au rouge et traversé par un courant d'hydrogène, l'uranium passe à l'état de protoxyde cristallisé, la potasse à l'état de chlorure de potassium, et l'on trouve pour la composition des cristaux :

	Trouvé.		Calculé.
Protoxyde d'uranium...	50,13	50,27	50,17
Fluorure de potassium..	42,74	42,77	42,80
Fluor.....	7,20	6,95	7,03
	100,00	100,00	100,00

Ces nombres, vérifiés par des dosages de l'uranium à l'état de phosphate d'urane, et de fluor sous la forme de fluorure de calcium, concordent avec la formule

$$U^2O^2Fl, 2KFl.$$

Le même sel se produit quand on traite l'oxyde vert par du fluorure acide de potassium fondu : tout se dissout d'abord, mais l'addition à la masse fondue de carbonate de potasse qui la rend alcaline détermine la précipitation

des paillettes jaunes brillantes dans lesquelles tout l'uranium se trouve retenu. Chauffés dans l'hydrogène, ces cristaux deviennent vert foncé par suite d'une altération tout à fait superficielle, et ne perdent qu'une très faible fraction de leur poids.

7. L'oxyde vert d'uranium se dissout entièrement dans le fluorhydrate de fluorure de potassium et donne une masse fondue, limpide et transparente, qui devient opaque et jaune par refroidissement. Cette matière, traitée par l'eau chaude, lui abandonne du fluorure de potassium à peu près pur et laisse une poudre jaune cristalline qui, lorsque la majeure partie du fluorure de potassium libre est enlevée, se dissout à son tour; elle donne une liqueur jaune qui dépose par refroidissement des cristaux jaune clair dont la composition est suivante :

	Trouvé.	Calculé.
Fluorure de potassium...	39,14	39,31
Uranium.....	40,47	40,60
Fluor.....	13,13	12,83
Oxygène.....	2,74	2,70
Eau	4,51	4,56
	100,00	100,00

Elle correspond à la formule

$$2\,(U^2OFl^2, 2KFl)\,3HO.$$

L'évaporation fournit également des cristaux contenant deux fois plus d'eau

$$(U^2OFl^2, 2KFl)\,3HO.$$

Le même sel peut encore s'obtenir en traitant l'oxyde vert d'uranium par un excès d'acide fluorhydrique chaud; après avoir séparé le fluorure d'uranyle vert et insoluble, on neutralise par la potasse la liqueur qui contient du fluorhydrate de fluorure d'uranium : elle dépose alors du

fluorure de potassium et de beaux cristaux jaunes transparents qui ont la composition ci-dessus indiquée.

Si l'on dissout le sel dans de l'eau chargée de fluorure de potassium facilement acide et si l'on fait cristalliser entre 50° et 55°, les cristaux jaunes qui se déposent sont encore parfaitement transparents, mais ils ne contiennent que 1 éq d'eau

$$(U^2OFl^2, 2KFl)HO.$$

Cet oxyfluo-uranate de potasse, soumis à l'action de la chaleur, perd son eau, puis fond sans se décomposer en un liquide jaune donnant par refroidissement une substance jaune orangé; il est beaucoup moins soluble dans l'eau chargée de fluorure de potassium que dans l'eau pure; calciné dans un courant d'hydrogène, il devient orangé à la surface, par suite d'une décomposition toute superficielle qui lui fait perdre un centième environ de son poids.

8. En remplaçant le fluorure de potassium par du fluorure de sodium avec une petite quantité de carbonate de soude, on obtient de beaux cristaux jaunes d'or très brillants, tout à fait analogues à ceux que donne la potasse et qui contiennent :

	Trouvé.	Calculé.
Protoxyde d'uranium. . .	56,80	56,90
Fluorure de sodium. . .	35,08	35,15
Fluor.	8,11	7,95
	100,00	100,00

Leur formule est donc

$$U^2O^2Fl, 2NaFl.$$

9. Le fluorure de rubidium se comporte tout à fait comme celui de potassium; en ajoutant un peu de carbonate de rubidium pour que la masse soit alcaline, on obtient de beaux cristaux orangés, insolubles dans l'eau, dont la composition :

	Trouvé.	Calculé.
Fluorure de rubidium...	57,55	57,54
Uranium.....	33,00	32,87
Oxygène.....	4,25	4,38
Fluor.....	5,20	5,21
	100,00	100,00

correspond à la formule $U^2O^2Fl, 2RbFl$.

En opérant avec le fluorure acide de rubidium, l'oxyde vert d'uranium s'y dissout, et la masse reprise par l'eau donne par évaporation des cristaux jaunes, en tout semblables au composé analogue formé par le fluorure de potassium; leur formule est

$$U^2OFl^2\,2RbFl, 6HO.$$

10. L'oxyde d'uranium traité par un mélange de fluorure de lithium, avec une petite quantité de carbonate de lithine, donne des paillettes jaunes insolubles dans l'eau, mais très difficiles à purifier, à cause de la faible solubilité du carbonate et du fluorure de lithium; elles sont, du reste, solubles dans les acides étendus, inaltérables par la chaleur, et contiennent :

	Trouvé.	Calculé.
Protoxyde d'uranium...	65,55	65,70
Fluorure de lithium....	25,19	25,12
Fluor.....	9,26	9,18
	100,00	100,00

quantités qui correspondent à la formule

$$U^2O^2Fl, 2LiFl.$$

11. Enfin le fluorure de thallium se comporte encore de même; il donne de belles paillettes cristallines, mais l'opération est plus difficile, en raison de la facile volatilisation de ce fluorure.

III. — Action des chlorures alcalins sur l'oxyde vert d'uranium.

En remplaçant, dans les expériences qui précèdent, les fluorures alcalins par des chlorures, les résultats sont tout différents, et l'on obtient des sels dans lesquels le rôle d'acide est joué par du sesquioxyde d'uranium.

12. *Uranate de soude.* — 1° L'oxyde vert d'uranium U^3O^4, chauffé avec du sel marin fondu dans un creuset de platine dont le fond est porté à une température notablement supérieure à celle des parties moyenne ou supérieure, donne très rapidement naissance, auprès de la surface libre du liquide et le long des parois du creuset, à un anneau solide formé de cristaux empâtés dans du sel marin solidifié (1). Cet anneau étant enlevé, il s'en forme un second bien moins volumineux, mais bientôt la substance inattaquée, qui reste au fond du creuset, ne donne plus lieu à aucun dépôt de cristaux à la surface, même après une fusion prolongée. Pendant que les cristaux se produisent, on voit de petites gerbes lumineuses se dégager de la masse d'oxyde placée au fond du creuset et se propager dans le chlorure en fusion, à mesure que l'anneau se forme à sa surface.

Cet anneau, traité par l'eau froide, lui abandonne du sel marin et laisse de belles paillettes brillantes, jaune verdâtre, insolubles dans l'eau, mais se dissolvant bien à froid ou à chaud dans les acides étendus, en donnant des liqueurs jaunes. Il en est ainsi avec l'acide sulfurique en particulier, et la dissolution additionnée d'alcool donne un précipité blanc de sulfate de soude insoluble dans ce liquide, pendant que du sulfate d'urane reste en dissolution.

(1) C'est le même procédé qui m'a permis de préparer des borates cristallisés par voie sèche. Voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, p. 783-892; 1873.

Les cristaux sont de l'uranate de soude pur, dont la formule U^2O^3NaO est déduite des nombres suivants :

		Théorie.
U^2O^3.....	82,13	82,28
NaO.....	17,87	17,72
	100,00	100,00

Le chlorure de sodium fondu, qui reste dans le creuset, contient au fond une couche presque noire; celle-ci, traitée par l'eau qui la débarrasse du chlorure, laisse déposer la substance qui ne donne plus de cristaux se réunissant en anneau. C'est une matière vert foncé, très nettement cristallisée et partiellement soluble dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus; elle donne une liqueur verte, à froid comme à chaud, dans les acides autres que l'acide azotique étendu, et un résidu formé de protoxyde d'uranium UO pur. Quant à la liqueur verte, elle donne avec l'ammoniaque un précipité brun noirâtre, tout à fait différent de celui qui se forme dans les dissolutions de sesquioxyde et qui est un hydrate de l'oxyde intermédiaire U^4O^5.

Les proportions respectives d'uranate de soude, de protoxyde d'uranium et d'oxyde U^4O^5 qui se forment varient à chaque opération; voici, en effet, ce qui se passe : l'oxyde $U^3O^4 = U^2O^3, UO$ se décompose en donnant de l'oxygène qui, avec le sel marin et le sesquioxyde d'uranium, forme de l'uranate de soude, du protoxyde d'uranium dont une partie se combine au sesquioxyde pour former l'oxyde $U^4O^5 = U^2O^3, 2UO$, tandis que l'autre cristallise, enfin du chlore qui, à la température de l'expérience, ne peut attaquer ni les oxydes ni le platine du creuset et qui se dégage. On a

$$3(U^2O^3, UO) + NaCl = U^2O^3NaO + U^2O^3\,2UO + 3UO + Cl$$

ou

$$4(U^2O^3, UO) + NaCl = U^2O^3, NaO + 2(U^2O^3, 2UO) + 2UO + Cl.$$

Or l'oxyde vert U^3O^4, qui provient de la calcination du nitrate d'urane, est toujours plus ou moins décomposé pendant cette calcination et est, en réalité, un mélange variable de U^3O^4 et de U^4O^5; ce dernier se borne à cristalliser; le premier donne lieu à la réaction, ce qui explique qu'on puisse trouver des proportions variables des trois produits qui prennent naissance. On peut admettre encore que l'oxyde U^4O^5 existait tout formé et n'a fait que cristalliser dans le chlorure; on a alors la formule ci-dessous pour exprimer la réaction :

$$2(U^2O^3, UO) + NaCl = U^2O^3, NaO + 4UO + Cl.$$

2° Si l'on recommence l'opération précédente, en ajoutant au sel marin une petite quantité de carbonate de soude, il se forme très lentement un anneau renfermant de belles paillettes jaunes très brillantes, que l'on retrouve aussi disséminées dans toute la masse refroidie; il reste encore au fond du creuset un mélange de protoxyde d'uranium cristallisé, insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu, et de U^4O^5 cristallisé qui se dissout dans ce réactif.

Mais, si l'on mélange le sel marin et le carbonate de soude environ à parties égales, on se trouve en présence d'un milieu alcalin et oxydant; il se forme rapidement à la surface du liquide, puis à son intérieur, de belles paillettes jaunes, et, peu à peu, mais très lentement, tout l'oxyde d'uranium se transforme en uranate de soude sans aucun résidu. Dans ce mélange, le protoxyde d'uranium lui-même, obtenu par l'action de l'hydrogène au rouge sur l'oxyde vert, se transforme, lentement mais totalement, en uranate de soude cristallisé. La masse traitée par l'eau

laisse une liqueur colorée en jaune, ce qui n'est pas surprenant, l'uranate de soude étant soluble dans les carbonates alcalins. Donc, en présence d'un excès de carbonate de soude, tous les oxydes d'uranium se changent en uranate de soude cristallisé.

3° Quand on chauffe l'oxyde vert dans du sel marin pur et qu'on ajoute, de temps en temps, un peu de chlorate de soude au bain fondu, de manière à avoir toujours une amosphère d'oxygène, tout se transforme peu à peu en uranate, mais avec une extrême lenteur. Si, au contraire, on chauffe l'oxyde vert avec du chlorate de soude, celui-ci fond, se décompose, puis tout à coup il y a déflagration, dégagement de lumière et transformation subite de tout l'oxyde d'uranium en uranate jaune et non cristallin, quel que soit l'oxyde employé. L'addition de carbonate de soude au chlorate rend l'action moins vive, mais on obtient encore le même produit non cristallisé. Celui-ci, chauffé ensuite dans le chlorure de sodium en fusion, y cristallise peu à peu et se réunit tout entier à la surface en un anneau qui, traité par l'eau, laisse l'uranate sous la forme de beaux cristaux jaune d'or.

L'addition au sel fondu d'une substance non oxydante, telle que le sulfate de soude, ne modifie en rien les premiers résultats : on obtient une certaine quantité d'uranate de soude et un résidu cristallisé, formé d'un mélange d'oxyde U^4O^5 et de protoxyde d'uranium. Ce dernier, chauffé seul dans le sel en fusion, ne s'altère pas, il ne se forme pas trace de paillettes d'uranate de soude, même quand on prolonge l'opération.

13. *Uranate de potasse.* — Tout ce qui vient d'être dit de l'uranate de soude est applicable à celui de potasse.

1° Lorsqu'on chauffe l'oxyde vert avec du chlorure de potassium en fusion, il se forme, mais avec une très grande lenteur, un anneau duquel l'eau extrait de beaux

cristaux jaune verdâtre, solubles dans les acides étendus et qui contiennent :

	Trouvé.	Calculé.
U^2O^3.....	75,32	75,39
KO.....	24,68	24,61
	100,00	100,00

C'est donc de l'uranate de potasse U^2O^3KO; on les obtient très purs, en maintenant une atmosphère d'oxygène dans le creuset, et cela en projetant sur le bain fondu de petites quantités de chlorate de potasse. La masse de chlorure de potassium est faiblement jaune, ce qui n'a pas lieu dans le cas du sel marin; aussi sa dissolution dans l'eau donne-t-elle une liqueur jaune, dans laquelle l'ammoniaque produit un précipité jaune d'uranate d'ammoniaque, d'ailleurs fort peu abondant. L'uranate de potasse est donc un peu soluble dans le chlorure fondu correspondant, ce qui n'a pas lieu pour l'uranate de soude.

2° En faisant déflagrer un oxyde quelconque d'uranium avec du chlorate de potasse pur, ou mélangé d'un peu de carbonate, on obtient immédiatement l'uranate jaune de potasse non cristallisé. Celui-ci, chauffé soit avec du chlorure de potassium, soit avec du sel marin, cristallise lentement et forme un anneau duquel l'eau extrait de belles paillettes très brillantes, dont l'aspect rappelle celui de l'iodure de plomb, sauf la teinte verdâtre que présentent en général les sels d'uranium. Les oxydes de ce métal, chauffés avec de la potasse en fusion, se transforment également en uranate de potasse.

3° La formation de l'uranate de soude est plus facile que celle de l'uranate de potasse, car, si l'on chauffe l'oxyde vert dans un mélange à équivalents égaux de chlorures de potassium et de sodium, les cristaux jaune verdâtre qui se déposent en anneau ne contiennent guère que de l'uranate de soude. Dans toutes ces opérations, on observe un

il fait en présence du chlorure de calcium. Ce n'est qu'avec une très grande lenteur qu'on obtient un anneau renfermant de petits cristaux jaunes d'uranate U^2O^3SrO, qui contiennent :

	Trouvé.	Calculé.
U^2O^3.....	72,59	73,48
SrO.....	27,41	26,52
	100,00	100,00

Avec le chlorate de strontiane, l'oxyde U^3O^4 se change entièrement en une matière non cristalline, jaune verdâtre, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et froid. On peut faire cristalliser cette substance dans le chlorure de strontium en fusion ; mais elle y est très peu soluble, de telle sorte qu'on n'obtient que des paillettes microscopiques et en très petite quantité ; elles correspondent d'ailleurs à la formule $2U^2O^3SrO$, déduite des nombres ci-dessous :

	Trouvé.	Calculé.
U^2O^3.....	84,21	84,70
SrO.....	15,79	15,30
	100,00	100,00

18. *Uranates de baryte.* — La réaction qui s'accomplit entre l'oxyde vert d'uranium et le chlorure de baryum fondu diffère des précédentes par sa rapidité. On obtient, en effet, très facilement un volumineux anneau contenant des cristaux d'uranate de baryte, pendant qu'il reste au fond du creuset un mélange inattaquable et cristallisé des oxydes UO et U^4O^5. L'uranate qui se produit est en petites paillettes brillantes, jaunes avec un reflet vert, solubles à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu ; elles entraînent fréquemment dans l'anneau quelques cristaux de protoxyde d'uranium cristallisé insoluble dans l'acide chlorhydrique, ce qui permet de les séparer aisément dans les analyses.

Cet uranate répond, comme ceux de potasse et de soude, à la formule U^2O^3BaO et contient :

	Trouvé.	Calculé.
U^2O^3.....	61,11	60,91
BaO	38,89	39,09
	100,00	100,00

Il s'en produit un autre quand on chauffe un mélange d'oxyde vert et de chlorate de baryte. Celui-ci, en se décomposant, oxyde complètement l'oxyde d'uranium et le transforme sans résidu en uranate jaune et amorphe; la réaction est bien plus rapide que celle qui a lieu avec le chlorate de chaux. L'uranate obtenu peut cristalliser dans le chlorure de baryum, mais, comme le sel correspondant de strontium, il est fort peu soluble dans le chlorure, et l'on n'obtient qu'une faible quantité de très petits cristaux. Leur composition est d'ailleurs celle des composés préparés dans les mêmes conditions avec les chlorates de chaux et de strontiane; il contient :

	Trouvé.	Calculé.
U^2O^3.....	78,46	78,90
BaO.....	21,54	21,10
	100,00	100,00

d'où la formule $2U^2O^3BaO$.

19. *Uranate de magnésie.* — Quand on fait détoner un mélange d'oxyde vert U^3O^4 et de chlorate de magnésie, cet oxyde est attaqué; si alors on ajoute à la masse du chlorure de magnésium pur et qu'on fonde le tout, on obtient par refroidissement une matière qui, traitée par de l'acide chlorhydrique étendu, laisse de belles aiguilles brillantes vert foncé et à reflets jaunes. Le même produit prend naissance quand on attaque directement l'oxyde U^3O^4 par le

chlorure de magnésium, mais alors les cristaux sont plus petits. Cet uranate, qui contient :

	Trouvé.	Calculé.
U^2O^3.....	87,27	87,80
MgO.....	12,73	12,20
	100,00	100,00

correspond à la formule U^2O^3MgO.

L'uranate de magnésie est presque insoluble à froid dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau ; à chaud, l'attaque est lente ; elle devient plus rapide si l'on ajoute une petite quantité d'acide azotique à la liqueur.

20. *Uranate de plomb.* — L'oxyde vert d'uranium est attaqué à chaud par le chlorate de plomb, comme par les chlorates alcalins ou alcalino-terreux, et transformé en une poudre rouge orangé, qui reste empâtée dans un culot de chlorure de plomb. Afin de rendre la dissolution de ce dernier plus facile, on le fond avec du chlorure de potassium qui le désagrège, on traite par l'eau froide qui dissout le chlorure alcalin, puis à l'eau bouillante qui enlève le chlorure de plomb. On lave le résidu avec de l'acétate neutre de plomb, pour le débarrasser de l'oxyde de plomb qui peut s'y trouver mélangé, et enfin avec de l'eau sucrée, puis de l'eau pure jusqu'à ce que celle-ci n'enlève plus de plomb. Le sel qui reste est une poudre jaune orangé, entièrement soluble dans l'acide azotique étendu ; il fond au rouge vif en un liquide foncé qui, par refroidissement, se prend en une masse brune et renferme :

	Trouvé.	Calculé.
U^2O^3.....	45,13	46,16
PbO.....	54,87	53,84
	100,00	100,00

nombres qui concordent sensiblement avec la formule $2U^2O^3,3PbO$.

Les faits consignés dans ce Mémoire peuvent être résumés en peu de mots, comme il suit :

1° L'action de l'acide fluorhydrique concentré sur l'oxyde vert d'uranium donne naissance à du fluorhydrate de fluorure U^2Fl^3, HFl et à du fluorure d'uranyle $(U^2O^2)Fl$.

Le fluorhydrate de fluorure se décompose, sous l'action de la chaleur, en acide fluorhydrique et sesquifluorure d'uranium; le fluorure d'uranyle au contraire se dédouble en donnant de l'oxygène, du protoxyde d'uranium et un oxyfluorure volatil U^2OFl^2.

2° Le fluorure de potassium fondu avec l'oxyde U^3O^4 donne un fluorure double $U^2O^2Fl, 2KFl$, bien cristallisé et insoluble dans l'eau; le fluorhydrate de fluorure de potassium donne un sel de composition analogue $U^2OFl^2, 2KFl$, mais dérivant d'un oxyfluorure. Ce second composé est soluble dans l'eau, et il en retient en cristallisant une proportion plus ou moins grande selon les conditions dans lesquelles cette cristallisation s'effectue.

3° Les fluorures neutres de sodium, de rubidium, de lithium, de thallium, se comportent comme celui de potassium et donnent des fluorures doubles insolubles dans l'eau et dont la formule générale est $(U^2O^2)Fl, 2MFl$.

Les fluorhydrates de fluorures de potassium et de rubidium donnent des sels dérivés d'un oxyfluorure d'uranium; ils sont solubles dans l'eau, et la formule générale $U^2OFl^2, 2MFl, 2HO$ représente leur composition.

4° Les chlorures alcalins, calcinés avec de l'oxyde vert, le transforment en un uranate bien cristallisé et en un mélange d'oxydes cristallisés UO et U^4O^5. Ces derniers disparaissent quand on ajoute un chlorate à la matière fondue, et alors tout est transformé en un uranate alcalin de composition U^2O^3MO.

5° Avec les chlorures alcalino-terreux, on obtient des résultats analogues; mais, lorsqu'on ajoute du chlorate au

chlorure, il se produit un uranate plus riche en sesquioxyde d'uranium et dont la formule est

$$2U^2O^3MO.$$

On a pu obtenir, par ces divers procédés et sous la forme de cristaux, les composés suivants :

U^2O^3, MO.	$2U^2O^3$, MO.	$2U^2O^3$, 3 MO.
U^2O^3, KO.....	»	»
U^2O^3, NaO	»	»
U^2O^3, RbO	»	»
U^2O^3, LiO.....	»	»
U^2O^3, CaO.....	$2U^2O^3$, CaO	$2U^2O^3$, 3PbO
U^2O^3, SrO.....	$2U^2O^3$, SrO	»
U^2O^3, BaO	$2U^2O^3$, BaO	»
U^2O^3, MgO....	»	»

Ces uranates sont tous insolubles dans l'eau et, celui de plomb excepté, infusibles au rouge blanc.

RECHERCHES SUR L'IODURE D'AZOTE;

PAR M. ANTONY GUYARD.

EXTRAIT.

Dans ces recherches, l'auteur s'est occupé presque exclusivement des corps obtenus par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'iode, et il a été amené à les faire en s'apercevant un jour, avec surprise, que les réactions chimiques connues de l'iodure d'azote ainsi que des réactions nouvelles, chimiques et physico-chimiques, observées par lui, étaient également inexplicables, à l'aide des formules de constitution données dans les Mémoires originaux et dans les Ouvrages classiques.

I. La facilité avec laquelle l'iodure d'azote fait explosion au contact d'un corps quelconque, ou sous l'influence de fortes vibrations sonores ou calorifiques, est bien connue.

L'auteur se voit contraint de décrire minutieusement la propriété remarquable dont il sera fait mention si souvent dans ce Mémoire qu'il paraîtrait sans cela inintelligible ou obscur.

Le fait que les hommes éminents qui ont examiné l'iodure d'azote, ou qui chaque année, dans tous les cours publics, le préparent pour le montrer à leurs élèves, n'ont ni entrevu, ni signalé un phénomène qui semble ne pas pouvoir échapper même à l'examen le plus superficiel, fera plus pour donner de la célébrité à cette réaction que tout ce qu'on en pourrait dire : aussi la décrira-t-on en quelque sorte pour mémoire, comme si elle était connue depuis longtemps.

L'iodure d'azote humide, ou mieux encore placé au sein même de l'eau pure, se décompose, à froid, avec effervescence sous l'influence de la lumière diffuse ou des rayons lumineux, et cette effervescence est due à du gaz azote parfaitement pur.

La décomposition de l'iodure d'azote, à la lumière, est un phénomène d'une si exquise sensibilité, que ce corps constitue un véritable radiomètre chimique.

Là où le radiomètre de Crookes reste immobile, l'iodure d'azote se décompose encore avec une certaine énergie.

Qu'on étale de l'iodure d'azote au fond d'un vase plein d'eau, il reste inaltéré dans l'obscurité complète. A peine l'expose-t-on à une lumière diffuse semi-obscure qu'on aperçoit des bulles de gaz qui se détachent lentement de sa surface. En pleine lumière diffuse, le nombre des bulles augmente : elles s'élèvent avec une certaine rapidité et beaucoup de régularité.

rayonnante et la lumière diffuse agissent d'une façon identique sur ce corps.

II. Très vive sous l'influence de la lumière blanche, la décomposition de l'iodure d'azote est puissamment affectée par les divers rayons colorés. Diminuant d'énergie sous l'influence des rayons violets (obtenus au moyen d'une solution de permanganate de potasse), elle augmente légèrement sous l'influence des rayons bleus (sulfate de cuivre). Elle acquiert sensiblement la même intensité qu'avec les rayons blancs, au contact des rayons rouge orangé (bichromate de potasse), et elle atteint un maximum bien supérieur à l'effet de la lumière blanche, au sein des rayons jaunes (nitrate d'urane, chromate neutre de potasse).

L'auteur n'a malheureusement pas pu examiner l'influence directe du spectre solaire, ni prendre de mesures exactes. Tout ce travail, ayant été fait dans des conditions peu favorables, présente des lacunes quoiqu'il renferme beaucoup de faits précis et intéressants; mais il est de toute évidence que ce curieux phénomène de la décomposition de l'iodure d'azote est appelé à jouer un grand rôle dans la photométrie et l'actinométrie. Il permettra de déterminer rigoureusement l'énergie chimique de la lumière blanche ou colorée, directe ou diffuse.

Joint au photomètre à chlore et hydrogène de Bunsen et Roscoe, mais d'un emploi bien plus commode, comme on le verra plus loin, un appareil ou instrument à iodure d'azote permettra de pousser très loin les investigations relatives à l'action chimique de la lumière et même de déterminer l'équivalent chimique de la lumière et son équivalent mécanique (1).

(1) On pourrait, dès maintenant, définir ainsi l'équivalent chimique de la lumière : la quantité de lumière nécessaire pour décomposer 1^{éq} d'ammoniaque avec libération de 1^{éq} d'azote, et l'équivalent mécanique de la lumière, la force élastique, ou le travail produit par le passage de l'état liquide à l'état gazeux parfait de 1^{éq} d'azote. Il est probable que, dans

D'un côté, examen de la force de combinaison de la lumière, avec maximum situé dans le violet, et mesurable au photomètre à chlore et hydrogène; de l'autre, force de décomposition avec maximum situé dans le jaune, mesurable au photomètre à iodure d'azote. Voilà l'Optique en possession de deux auxiliaires bien puissants !

Le maximum de décomposition avait déjà été observé dans le jaune, ainsi qu'il résulte des belles recherches de MM. Cailletet, Cloëz et Gratiolet, sur la décomposition de l'acide carbonique par la chlorophylle, dans les feuilles, sous l'influence de la lumière. Mais leurs expériences délicates, portant sur des phénomènes complexes, dont le mécanisme n'est pas connu, ne peuvent pas rendre à la Photochimie les mêmes services qu'une réaction simple de trois des corps les moins complexes et les mieux connus de la Chimie, l'ammoniaque, l'eau, l'iode. On peut les obtenir toujours, en effet, avec un degré de pureté identique, et les faire réagir à volonté, dans des appareils ou instruments aussi simples que possible. Cette réaction est donc appelée à donner à la Physique, à la Chimie, à la Physiologie et à l'Industrie les plus utiles informations.

La réaction de l'iodure d'azote est à la lumière ce que le voltamètre est à l'électricité et l'on propose de l'appeler *radiomètre chimique,* qui exprime bien une fonction dont la Science et l'Industrie ne pourront bientôt se passer.

---

cette expérience, la lumière se transforme en chaleur et accompagne le gaz. Il resterait à prouver qu'il faut autant de lumière pour provoquer une décomposition que pour déterminer une combinaison chimique; qu'en d'autres termes il faut autant de lumière dans le radiomètre à iodure d'azote pour provoquer la décomposition de $1^{éq}$ d'ammoniaque, qu'il faut de lumière dans le photomètre de Bunsen et Roscoë pour provoquer la combinaison de $3^{éq}$ de chlore et $3^{éq}$ d'hydrogène. En représentant par Φ l'équivalent chimique de décomposition de la lumière et par Φ' l'équivalent chimique de combinaison de cette force, on devrait arriver à l'équation

$$\underbrace{\Phi + AzH^3 + I^3}_{\text{Décomposition.}} = \underbrace{\Phi' + 3Cl + 3H.}_{\text{Combinaison.}}$$

Quels services, en effet, le photomètre à iodure d'azote n'est-il pas appelé à rendre aux observatoires, aux laboratoires, à l'Agriculture, à la Botanique, à l'Optique, aux usines à gaz et à lumière électrique? L'équivalent de l'iode ou celui de l'azote sont appelés à devenir l'unité des foyers lumineux, depuis l'humble veilleuse jusqu'à l'astre du jour.

Au baromètre, au thermomètre, si utiles, il faudra joindre le radiomètre chimique; dresser à son aide sur tous les points du globe des cartes montrant l'influence de la latitude et de l'altitude sur l'intensité lumineuse; faire des recherches sur l'influence de la lumière dans la distribution sur le sol des familles végétales.

La décomposition de l'iodure d'azote, sous l'influence de la lumière, est si nette que l'œil en apprécie facilement les moindres variations. L'iodure d'azote deviendra le réactif quantitatif le plus précieux de l'Optique.

Avec quelques centigrammes d'iodure d'azote, on obtient de 6 à 7^{cc} de gaz azote en quinze ou vingt minutes, sous l'influence des rayons jaunes.

Doser la lumière par la méthode des volumes est un fait accompli; en déterminer l'équivalent chimique par les poids ou les volumes est un problème dont la solution ne se fera pas attendre. Il suffit pour cela d'une convention entre les savants. Quant aux réactifs et aux instruments, ils sont tout prêts, ils existent dans tous les laboratoires (1).

III. Un point bien important, c'est que les phénomènes

(1) Dans toutes ses expériences, l'auteur s'est servi d'un de ces petits appareils en verre soufflé, qu'on emploie pour doser l'acide carbonique, et qui se pèsent aux balances de précision; ou d'un petit appareil miniature à dégagement de gaz, comme on en trouve dans le commerce. Ces derniers appareils étant complètement remplis d'ammoniaque aqueuse, ainsi que les tubes de dégagement, on pouvait recueillir l'azote dans une éprouvette graduée remplie d'eau.

physiques contribuant à la décomposition de l'iodure d'azote, sous l'influence lumineuse, sont au moins aussi simples que les phénomènes chimiques qui ont pu être observés. En effet, on ne peut pas attribuer d'influence aux rayons calorifiques de la lumière, et seuls les rayons lumineux provoquent la décomposition de l'iodure d'azote.

On prouve aisément cette proposition, en plaçant un petit appareil à iodure d'azote dans un vase de verre où circule rapidement un courant d'eau à température constante 15°, 10°, 5° ou 1°. Un petit thermomètre, placé au contact de l'iodure d'azote, n'indique aucune variation de température, quelle que soit l'intensité de la lumière qu'on fait agir sur l'iodure et quelle que soit la rapidité avec laquelle ce corps se décompose.

La décomposition de l'iodure d'azote est donc due uniquement à la lumière (1).

Étant démontrés ces faits qu'il importait d'établir: simplicité de l'action physique, simplicité de la réaction chimique, il reste à indiquer les conditions dans lesquelles la réaction de l'iodure d'azote peut être utilisée pratiquement; car, si tous les phénomènes qu'on vient de décrire sont rigoureusement exacts, il n'en est pas moins vrai que c'est en courant de véritables dangers qu'ils ont été observés.

En effet, on ne peut pas décomposer l'iodure d'azote au sein de l'eau, sous l'influence de la lumière (à moins de soins tout spéciaux qui seront indiqués plus tard), sans qu'à un moment donné, qui semble coïncider avec une constitution déterminée de ce produit, celui-ci ne fasse une violente explosion en brisant en mille morceaux les appareils de verre dans lesquels on fait les expériences,

(1) Il est fort possible que l'iodure d'azote constitue un élément de pile électrique sous l'influence lumineuse, mais ce point n'a pas encore été étudié.

et, chose assez singulière, ces explosions spontanées paraissent encore plus violentes que celles qu'on provoque si facilement par tant d'autres moyens.

Dans des vases de verre épais, à la lumière diffuse, au bout d'une heure environ, l'iodure fait des explosions partielles de cinq en dix minutes, mais il arrive presque toujours un moment où une explosion totale brise le verre.

Dans les vases de verre minces, il ne se produit que rarement plus d'une ou deux explosions partielles ; les explosions sont généralement totales ; dès la première, le verre se brise et ses morceaux et son contenu sont projetés souvent fort loin dans toutes les directions. L'auteur a eu plusieurs fois l'occasion d'observer une élévation subite de la température de l'eau au contact de l'iodure au moment où il allait faire explosion, et a plusieurs fois évité, ainsi averti, que le verre n'éclatât entre ses mains.

On comprendra facilement qu'une pareille réaction, sur laquelle l'auteur fondait de grandes espérances pour établir la véritable constitution de l'iodure d'azote, soit inapplicable à l'analyse.

IV. Après avoir décrit les curieux phénomènes de la décomposition de l'iodure d'azote au contact de la lumière, un mot sur la façon dont s'est faite cette découverte.

Les vases renfermant de l'iodure d'azote étant placés sur une table, relativement obscure, l'observateur se baissait pour saisir les phénomènes de la décomposition spontanée de l'iodure indiquée dans divers ouvrages et dans ce cas ne voyait rien, ou presque rien, qui méritât l'attention ; ou bien il élevait, avec la main, les verres renfermant l'iodure à hauteur d'œil, tout en restant debout ; et dans ce cas il était frappé par le grand nombre de bulles de gaz qui se formaient, et dont le nombre augmentait à mesure qu'il regardait, pour diminuer et disparaître quand, replaçant

les verres sur la table, il se baissait de nouveau pour continuer ses observations.

L'auteur avoue humblement que, tout étonné par cette observation si inattendue, il attribua pendant quelques instants ce phénomène singulier aux causes les plus diverses : il la trouva bientôt dans un brillant rayon de lumière qui, à cet instant, pénétrait dans le laboratoire.

C'était la lumière qui décomposait l'iodure d'azote.

V. Un grand nombre d'expériences qualitatives ont été faites, surtout dans le but de bien déterminer quelle marche il fallait suivre pour faire une analyse quantitative rigoureuse de la réaction; les résultats suivants sont bien démontrés.

L'iodure d'azote préparé par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'iode et parfaitement lavé dans un endroit obscur, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne renferment plus trace d'ammoniaque, puis décomposé, avec de grandes précautions, dans l'eau pure, à froid, à la lumière diffuse, pour éviter les explosions, donne toujours une liqueur jaune, parfaitement neutre, dans laquelle il est absolument impossible de déceler les plus petites traces d'ammoniaque libre ou d'acide iodhydrique libre. On y trouve, au contraire, beaucoup de biiodure d'ammonium et de faibles traces d'iodate d'ammoniaque; et l'on constate que, pendant la décomposition, il se dégage du gaz azote pur.

Ces seuls faits confirment d'une façon éclatante l'observation de Millon, qui découvrit la présence de l'hydrogène dans l'iodure d'azote, et celle plus intéressante encore de Bunsen, qui y découvrit de l'ammoniaque.

En effet, la présence d'une trace faible d'iodate d'ammoniaque montre que l'eau n'intervient pour ainsi dire pas dans la décomposition, et que c'est dans l'iodure d'azote même qu'il faut trouver les éléments que renferment

les produits de la décomposition. Cette proposition est malheureusement très difficile à démontrer.

En effet, une seule formule permet de rendre compte de l'action de la lumière sur l'iodure d'azote.

$$\underbrace{Az^2H^4I^2}_{\text{Iodure d'azote.}} \text{ ou } 2\underbrace{(AzH^2I)}_{\text{Iodure d'azote.}} = \underbrace{AzH^4I^2}_{\text{Bi-iodure d'ammonium.}} + Az.$$

Or voici quelles sont les principales formules de l'iodure d'azote données par divers auteurs :

AzI^3 (Gay-Lussac, puis Stahlschmidt),
AzH^2I (Millon, puis Marchand),
$AzHI^2$ (Bineau, Gladstone, puis Stahlschmidt),
$Az^2H^3I^3 = AzH^3AzI^3$ (Bunsen),
$Az^5H^3I^{12} = AzH^3 4AzI^3$ (Bunsen),
$Az^2H^2I^3 = AzH^2AzI^3$ (Schützenberger).

L'auteur pense que cette dernière formule est due à une erreur d'impression, H^2 au lieu de H^3. Enfin,

$Az^5H^5I^{10} = 5(AzHI^2)$ (Guyard),
$Az^8H^9I^{15} = 3AzH^3 + 5AzI^3$ (Guyard),
$Az^3H^3I^5$ (Guyard),

et enfin

$$Az^2H^4I^2,$$

obtenue seulement en combinaison avec l'iodure de cuivre et jamais à l'état de liberté (Guyard).

La formule AzH^2I de Millon et Marchand, déduite de l'analyse des produits de l'explosion de l'iodure d'azote et obtenue sans l'introduction d'aucun élément étranger, semble mériter une grande confiance, bien que les chimistes, y compris l'auteur du présent Mémoire, aient été obligés de l'abandonner, comme n'étant pas conforme aux faits directement observés. Le seul reproche qu'on lui puisse faire résulte de l'ensemble des observations faites

sur l'iodure d'azote, montrant que ce corps renferme le groupement AzH^4 ou au moins le groupement AzH^3. Pour obtenir la formule $Az^2H^4I^2$ qui explique la plupart des réactions chimiques de l'iodure d'azote, et en particulier, la plus simple de toutes, sa décomposition dans l'eau sous l'influence de la lumière, il faut doubler la formule de Millon et Marchand, qu'on doit alors écrire

$$Az^2 \left\{ \begin{matrix} H^2, \\ H^2, \\ I^2, \end{matrix} \right.$$

et qui montre que l'iodure d'azote est de la diiode-diamine.

D'un côté, l'auteur a bien réussi à obtenir ce corps à volonté en combinant l'iodure d'azote naissant au biiodure de cuivre; mais de l'autre, ni lui, ni Bunsen, ni Bineau, ni Gladstone, ni Stahlschmidt ne l'ont obtenu à l'état de liberté.

Voici l'hypothèse que l'auteur propose pour expliquer ces faits, en apparence contradictoires. Toutes les formules données sont exactes pour les corps obtenus au moment où ils ont été analysés; les différences tiennent à la façon dont ils ont été préparés, au temps qui s'est écoulé entre la préparation et l'analyse, à l'exposition plus ou moins longue à une lumière diffuse plus ou moins vive; enfin, au fait que, outre sa sensibilité aux influences extérieures, l'iodure d'azote est dans un état de dissociation perpétuel. Pour expliquer la décomposition de l'iodure d'azote au sein de l'eau sous l'influence de la lumière, il faut multiplier les formules données jusqu'à ce qu'on y trouve le groupement $Az^2H^4I^2$. Tant que ce composé existe, il se décompose avec les produits indiqués sous l'influence de la lumière, et c'est au moment où il a disparu que le résidu d'azote, d'hydrogène et d'iode fait explosion. De telle sorte que, quel que soit le moment où l'on examine l'eau renfer-

mant les produits de décomposition, on n'y trouve jamais que du biiodure d'ammonium, l'azote supplémentaire de $Az^2H^4I^2$ s'étant dégagé sous les yeux mêmes de l'opérateur. Il faut bien admettre aussi que quelquefois l'iodure d'azoté est surtout formé de $Az^2H^4I^2$, puisque Millon et Marchand ont obtenu ce corps et l'ont analysé et que l'auteur lui-même est parvenu quelquefois, quoique rarement, à le décomposer totalement dans l'eau, sans explosion; mais c'était souvent avec un iodure préparé avec des quantités inconnues d'iode et d'ammoniaque et dans des circonstances particulières sur lesquelles on insistera plus tard.

L'auteur n'a obtenu qu'un seul examen quantitatif, dans un vase épais et ouvert, avec perte de l'azote et de beaucoup d'iode. Néanmoins, après quatre ou cinq jours de soins infinis, il a réussi à dissoudre environ $0^{gr},75$ d'iodure d'azote dans 500^{cc} d'eau. On a opéré à une lumière diffuse douce. Il est resté une quantité d'iodure d'azote tout à fait négligeable et qui cependant ne voulait pas disparaître, une trace d'AzI^3 probablement. Le liquide bien mélangé lui a donné les chiffres suivants, pour 20^{cc}, chiffres qui ont pu être vérifiés plusieurs fois. Le hasard voulut que ces 20^{cc} renfermassent $1^{éq}$ d'iodure d'ammonium en $\frac{1}{10}$ de milligramme.

Iode libre (dosé par solution filtrée d'hyposulfite de soude)	0,0047112
Iode à l'état d'iodure d'ammonium (dosé par le nitrate d'argent après expulsion de l'iode libre)	0,0127500
Ammoniaque (dosée par distillation avec chaux et par SO^3HO titré)	0,0017000

On voit que, pour $1^{éq}$ d'iodure d'ammonium, il restait $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'iode libre, à l'état de biiodure. On s'est assuré que les solutions d'iode et de biiodures alcalins perdent facilement de leur iode, quand on les expose à l'air. En quelques minutes, les solutions titrées perdent leur titre.

Dans la réaction qu'on vient de décrire, l'iodate d'ammoniaque n'a pas été dosé, il n'y en avait qu'une trace parfaitement négligeable.

Quand on mélange l'iodure d'azote en poudre à du sable siliceux, tamisé très fin et bien purifié, on n'évite pas les explosions, car il s'en produit un nombre infini, quoique peu dangereuses. Une fois dans l'eau, l'iodure se mélange mal au sable qu'il surnage ou sous lequel il se cache, se dérobant ainsi à l'action de la lumière, de telle sorte que l'opération devient à peu près impraticable.

On ne réussit pas mieux en mélangeant l'iodure à du kaolin ou à de la silice chimiquement pulvérisée, telle que celle qui provient de l'analyse des silicates.

Pour s'assurer que le liquide provenant de la décomposition de l'iodure d'azote dans l'eau froide, sous l'influence de la lumière, est parfaitement neutre, ce qu'il est essentiel de démontrer, il suffit de le décolorer par la stricte quantité d'une solution titrée d'hyposulfite de soude

$$(1^{cc} = 0^{gr},001 \text{ de } NaOS^2O^2 5HO).$$

Le papier de tournesol bleu et rouge, le plus sensible, reste inaltéré dans cette liqueur.

Remarquons, en outre, que la plupart des formules données par les auteurs ne permettent pas d'expliquer la décomposition par la lumière de l'iodure d'azote dans l'eau. Avec la plupart de ces formules, on se voit obligé de faire intervenir l'eau chimiquement et l'on se trouve en présence d'un ou de plusieurs équivalents d'oxygène libéré qu'il n'est possible de déceler ni dans le gaz ni dans les autres produits de la décomposition. Une trace d'eau intervient cependant chimiquement dans la réaction, puisqu'il se forme une trace d'iodate d'ammoniaque.

VI. Très dangereuse au sein de l'eau pure, la décomposition de l'iodure d'azote, sous l'influence des rayons lumi-

neux, s'effectue sans le moindre risque d'accident, et en acquérant une sensibilité bien plus grande encore quand on opère au sein d'une dissolution d'ammoniaque à 22° B. environ. Le fait connu depuis longtemps qu'un excès d'ammoniaque rend l'iodure d'azote inexplosible trouve ici une heureuse application.

Les phénomènes de décomposition par la lumière, décrits précédemment en détail, se reproduisent d'une façon identique quand l'iodure d'azote est plongé dans l'ammoniaque aqueuse; mais ils deviennent beaucoup plus nets, et la réaction devient bien plus sensible. En effet, tandis qu'il ne se dégage que $3^{éq}$ d'azote quand $3^{éq}$ d'iodure se décomposent dans l'eau, il se dégage $4^{éq}$ d'azote quand $3^{éq}$ d'iodure se décomposent dans l'ammoniaque. La sensibilité est donc augmentée d'un tiers. Les équations suivantes démontrent ces faits.

Décomposition dans l'eau.

$$\underbrace{3(Az^2H^4I^2)}_{\text{Iodure d'azote.}} = 3\,Az + \underbrace{3(AzH^4I^2)}_{\substack{\text{Biiodure} \\ \text{d'ammonium.}}}.$$

Décomposition dans l'ammoniaque.

$$\underbrace{3(Az^2H^4I^2)}_{\text{Iodure d'azote.}} + 4(AzH^4O) + x(AzH^4O) = \underbrace{6(AzH^4I)}_{\substack{\text{Iodure} \\ \text{d'ammonium.}}} + 4\,Az + 4\,HO + x(AzH^4O).$$

C'est ce dernier mélange, iodure d'azote et ammoniaque aqueuse, que l'on considérait, à l'origine de ces recherches, comme radiomètre chimique; on verra plus loin qu'il est formé seulement d'iode et d'ammoniaque aqueuse.

Le radiomètre chimique peut avoir telles dimensions qu'il plaira de lui donner, et l'on peut opérer sur telles quantités d'iode que l'on veut; cependant il y a en pratique une proportion convenable à garder entre l'iode et

l'ammoniaque, et cette proportion est de 1^{gr} d'iode pour 20^{cc} d'ammoniaque à 22° B.; soit 50^{gr} d'iode par litre d'ammoniaque.

Ce qui donne surtout à cette réaction le caractère pratique, c'est qu'il est inutile de préparer d'avance l'iodure d'azote ou de le manipuler de quelque façon que ce soit. Quelles que soient la forme ou la dimension que l'on donne au radiomètre, on y introduit de l'iode et de l'ammoniaque dans la proportion de 1^{gr} d'iode pour 20^{cc} d'ammoniaque à 22° B., et l'appareil est prêt à fonctionner, soit qu'on le conserve douze ou vingt-quatre heures dans l'obscurité pour l'exposer ensuite à la lumière, soit qu'on l'expose immédiatement à l'influence de la lumière diffuse ou rayonnante.

Cela s'explique facilement si l'on se rappelle que l'iodure d'azote se produit en cinq ou dix minutes au plus (1) et si l'on ajoute que l'iodure d'azote se produit avec une égale facilité dans l'obscurité, à la lumière diffuse ou à la lumière rayonnante. L'iodure d'azote se produisant instantanément au contact de l'iode et de l'ammoniaque et, ainsi formé, se décomposant instantanément au contact de la lumière, si l'on ne savait pas que les choses se passent tout différemment, on pourrait croire que l'iode décompose l'ammoniaque, sous l'influence de la lumière, avec formation d'azote et d'iodure d'ammonium.

En réalité, deux phénomènes bien distincts se passent quand on place de l'iode dans de l'ammoniaque dans l'obscurité ou à la lumière. L'iode se divise en deux parties égales, l'une qui se transforme en iodure d'azote, l'autre en iodure d'ammonium; l'iodure d'azote réagit ensuite sur l'excès d'ammoniaque sous l'influence de la lumière, avec

(1) Tous les auteurs sont d'accord sur ce point, que l'iodure d'azote se forme très rapidement en cinq à dix minutes. L'auteur ne peut que confirmer cette observation, qu'il a répétée très souvent.

dégagement d'azote gazeux et formation d'iodure d'ammonium qui s'ajoute au produit de la première réaction.

VII. Dans la décomposition par la lumière de l'iodure d'azote au sein de l'ammoniaque aqueuse, il reste toujours un grand excès d'ammoniaque, et il ne se produit que du gaz azote pur, de l'iodure d'ammonium et des traces d'iodate d'ammoniaque.

Quelques dosages ont montré qu'en partant de l'iode et en permettant à l'iodure d'azote de se former pendant douze heures, ou en exposant le mélange d'iode et d'ammoniaque immédiatement à la lumière, on obtenait $3^{éq}$ d'azote pour $10^{éq}$ d'iode; la formule exacte en indiquerait $9^{éq}$ seulement.

VIII. Indépendamment de son intérêt photochimique et radiométrique, la réaction étudiée dans les paragraphes précédents forme une des expériences de cours les plus jolies et les plus intéressantes qu'on puisse imaginer. Elle est destinée à vivement frapper l'esprit d'un auditoire. Pour la réaliser, on prend un petit ballon contenant de l'iode et rempli d'ammoniaque, muni d'un tube à dégagement de gaz également rempli d'ammoniaque et communiquant avec une éprouvette pleine d'eau placée sur une cuve à eau en verre. On place le ballon au centre d'une petite chambre obscure formée d'une boîte munie d'une couverture tamponnée qui se trouve de niveau avec l'iode du ballon. Tant que l'appareil est dans l'obscurité, il ne se dégage aucun gaz; mais dès qu'on introduit un rayon de lumière par l'ouverture de la chambre obscure, de l'azote se dégage avec rapidité (¹).

Cette même réaction peut recevoir une application im-

(¹) Ces appareils de démonstration se trouvent chez M. J. Duboscq, à Paris.

médiate dans les laboratoires de Chimie scientifique ou industrielle, pour la préparation de l'azote et de l'iodure d'ammonium. On ne saurait la recommander pour la préparation de l'azote qui reviendrait beaucoup trop cher par ce procédé; mais pour l'iodure d'ammonium, c'est le procédé de préparation le plus simple qui existe.

Le procédé que l'auteur recommande est le suivant : la quantité d'iode que l'on veut transformer en iodure d'ammonium est recouverte d'une quantité indéterminée d'ammoniaque à 22° et le tout est exposé à la lumière. De temps en temps, quand la liqueur prend une teinte jaune, on la décolore par l'addition d'une petite quantité d'ammoniaque. On continue à opérer de même jusqu'à ce que tout l'iode ait disparu : on aura dans ces conditions employé le minimum d'ammoniaque. Il suffit ensuite de distiller (si l'on veut recueillir l'excédent d'ammoniaque), ou d'évaporer et de faire cristalliser pour obtenir l'iodure d'ammonium.

L'iodate d'ammoniaque reste dans les eaux mères, d'où l'on peut ensuite le retirer par cristallisation.

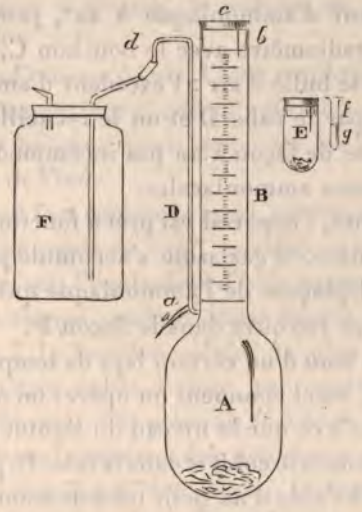
C'est en suivant exactement ce procédé sur une petite échelle que l'auteur a pu mettre hors de doute l'existence de l'iodate d'ammoniaque, qu'il a pu précipiter et isoler à l'état d'iodate de baryte. On verra plus loin que cette démonstration avait une grande importance au point de vue théorique.

IX. Le nouveau radiomètre chimique se compose essentiellement d'iode ou d'iodure d'azote, placé au sein de l'ammoniaque aqueuse, et c'est par la mesure en poids ou en volume de l'azote dégagé pendant l'action de la lumière sur ce mélange que cet instrument peut servir à la photométrie.

On a vu un peu plus haut que l'auteur s'est construit un radiomètre de grande précision avec de petits appareils de laboratoire. L'avantage de ces instruments, dans les re-

cherches exactes, est de rendre l'observation indépendante de la force élastique des gaz, de leur état hygrométrique, de la pression barométrique et de la température ambiante. Ce sont des appareils analogues que les savants emploieront quand ils voudront appliquer le photomètre à iodure d'azote à leurs recherches sur la lumière. Mais, en vue de populariser cet instrument et de lui donner une forme

Fig. 1.



pratique, l'auteur a cherché et imaginé le petit appareil représenté ci-dessus (*fig.* 1) (1). Le radiomètre chimique est formé d'un matras semblable à celui des essayeurs et disposé comme une burette de Gay-Lussac. La partie renflée A du radiomètre a une capacité de 15^{cc} et le col B une capacité de 17^{cc}. Ce col du radiomètre, véritable burette à lumière, est divisé en centimètres cubes et en dixièmes. Il est hermétiquement bouché en C par un bouchon à l'émeri dont l'extrémité inférieure coïncide avec le

(1) Cet appareil se trouve chez MM. Alvergniat frères, à Paris.

zéro de la burette. Un tube latéral D, soudé au col de la burette et muni d'un ajutage *a* qu'on peut ouvrir ou fermer à l'aide d'un caoutchouc et d'une pince, sert aux manipulations. Une série de petits tubes E, bouchés à l'émeri, accompagne le radiomètre. Chaque tube renferme $0^{gr},3175$ d'iode.

Pour se servir de l'appareil, on verse l'iode contenu dans un des petits tubes E dans le radiomètre, qu'on remplit immédiatement d'ammoniaque à 22°, jusqu'au point *b*. On ferme le radiomètre avec le bouchon C, en ayant soin d'exclure toute bulle d'air : l'excédent d'ammoniaque s'échappe en *d* par le tube D et on le recueille dans le flacon F, disposé de façon à ne pas incommoder l'opérateur avec les vapeurs ammoniacales.

Ainsi disposé, l'appareil est prêt à fonctionner. On l'expose à la lumière, le gaz azote s'accumule peu à peu dans le col B en déplaçant de l'ammoniaque qui s'échappe par le tube D et se retrouve dans le flacon F.

Quand, au bout d'un certain laps de temps, on veut mesurer l'azote, voici comment on opère : on ouvre le caoutchouc *a* jusqu'à ce que le niveau du liquide soit sensiblement le même dans le col B et dans le tube D, puis on ferme le tube D en *d* à l'aide d'un petit tube de caoutchouc, fermé lui-même par une petite baguette de verre *g*. Dans ces conditions, la mesure du gaz devient indépendante de la force élastique de la vapeur d'ammoniaque (1).

L'appareil, tel qu'il vient d'être décrit, et exposé incessamment aux rayons directs de la lumière solaire la plus vive, peut fonctionner pendant trois heures environ.

En pratique, l'appareil, une fois chargé, sert à un grand nombre d'observations, si l'on veut, et marche pendant très longtemps.

---

(1) Les mesures se font à la température de 15° C. et à la pression de $0^{m},760$.

En effet, on peut fort bien faire une observation pendant une heure et demie ou deux heures, faire une lecture de gaz, placer le radiomètre dans le fourneau d'étoffe noire qui sert à le protéger contre la lumière, le replacer dans sa boîte et recommencer les observations cinq ou six fois de suite.

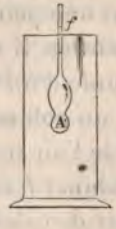
Quand, après un nombre d'heures qui varie avec l'intensité lumineuse, le radiomètre cesse de fonctionner et que l'iodure d'azote a disparu, le volume de gaz obtenu est d'environ 13^{cc}.

Dans le radiomètre décrit, l'iode employé ($0^{gr},3175$) représente $\frac{1}{4}$ d'équivalent d'iode : il suffit donc de quadrupler les résultats obtenus pour rapporter les faits observés à l'équivalent de l'iode.

Un appareil fort commode aussi, identique au précédent, a une capacité totale de 120^{cc} environ et est chargé avec $1^{gr},27$ d'iode, soit l'équivalent d'iode en centigrammes. Cet appareil fonctionne pendant douze heures environ, quand on l'expose à la lumière solaire la plus vive, et donne $33\frac{1}{2}$ centimètres cubes d'azote, représentés par 53^{cc} de gaz dans la burette. On pourrait fort bien aussi construire des radiomètres fondés sur des principes un peu différents de ceux qui viennent d'être décrits, tels que celui qui est représenté (*fig.* 2) et dans lequel le gaz azote est mesuré

Fig. 2.

Fig. 3.



par le volume de liquide déplacé, ainsi que dans une éprouvette graduée. Pour se servir de cet appareil, il faut

que le ballon A et le tube *f* soient remplis d'ammoniaque.

On pourrait encore donner au radiomètre la forme d'un pèse-lumière hydrostatique, représenté (*fig.* 3). On remplirait la boule A d'iode et d'ammoniaque et l'on introduirait dans la tige graduée *f* du chlorure de calcium et de l'acide oxalique. Le déplacement de la ligne de flottaison indiquerait la perte de poids due à l'azote.

Il est évident cependant que ces appareils n'auraient pas la précision de la burette à lumière, ou du radiomètre pesé aux balances de précision.

Le radiomètre chimique à pesée, que l'auteur recommande et que l'on trouve, ainsi que la burette photométrique, chez MM. Alvergniat, est représenté *fig.* 4. C'est un petit ballon

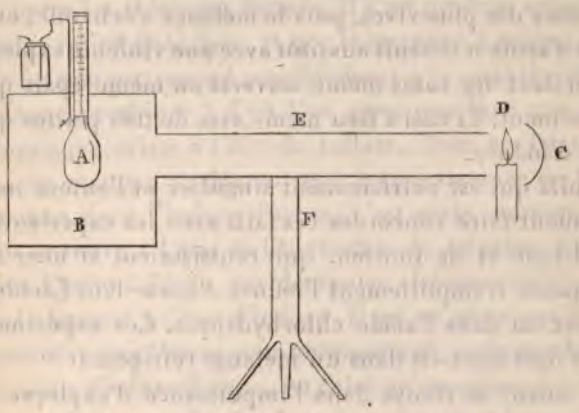
Fig. 4.

soufflé A de 30^{cc} environ de capacité, au col duquel est rodée à l'émeri une petite allonge BC renfermant du chlorure de calcium en B et de l'acide oxalique en C. Cette allonge est munie d'un bouchon à l'émeri qu'on peut fermer en *b* par un robinet. Un autre robinet *a* permet de faire circuler de l'air sec après l'expérience. Pendant l'expérience le robinet *b* est mis en communication avec un tube à chlorure de calcium ou de ponce sulfurique. Pendant les pesées le robinet *b* est fermé.

Les appareils de démonstration en public, ainsi que les

photomètres destinés à mesurer les lumières artificielles, huiles, bougies, becs de gaz, arcs électriques, se trouvent chez M. J. Duboscq, à Paris (1); l'âme de ces instruments est également la burette photométrique (2), dont la disposition est représentée *fig.* 5.

Fig. 5.



A, burette photométrique.
B, chambre noire avec ou sans miroir.
C, réflecteur.
D, lumière artificielle.
E, tube.
F, support.

Quel que soit l'appareil qu'on emploie, l'auteur recommande de ne jamais se servir deux fois de suite de l'ammoniaque. Cependant un même appareil peut servir indéfiniment sans être rincé à l'intérieur.

---

(1) Pour les études astronomiques, on propose un héliostat auquel est adaptée une burette photométrique. Cet instrument se trouve chez le même constructeur.

(2) Il est cependant de toute évidence que l'on peut toujours substituer un photomètre à pesée à la burette dans tous les instruments et dans toutes les observations.

X. Avant de faire la description des propriétés chimiques de l'iodure d'azote, telles qu'il les a observées, l'auteur juge inutile de rappeler les propriétés de ce corps, qu'on trouve décrites dans les Ouvrages classiques.

Quand on verse de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique, ou de l'acide sulfureux, même très dilués, sur de l'iodure d'azote, il se manifeste, tout d'abord, une effervescence des plus vives, puis le mélange s'échauffe, et l'iodure d'azote se détruit aussitôt avec une violente explosion, en brisant les vases même ouverts ou même épais qui le renferment. Et ceci a lieu même avec de très petites quantités d'iodure.

Voilà qui est extrêmement singulier et l'auteur ne sait comment faire concorder ces faits avec les expériences de Gladstone et de Bunsen, qui réussissaient si bien à décomposer tranquillement l'iodure d'azote dans l'acide sulfureux ou dans l'acide chlorhydrique. Ces expérimentateurs opéraient-ils dans un mélange réfrigérant ?

L'auteur se trouve dans l'impuissance d'expliquer des différences aussi grandes dans des observations portant sur des substances de même nature.

Une réaction excessivement importante qui a servi à l'auteur pour analyser l'iodure d'azote résulte de l'action de l'iodure d'azote sur une dissolution d'hyposulfite de soude. L'iodure d'azote se dissout complètement et rapidement dans l'hyposulfite de soude, sans risque d'explosion. De plus, cette dissolution s'effectue sans dégagement de gaz azote, surtout si l'on opère à l'abri de la lumière. Même à la lumière diffuse ordinaire d'un laboratoire, il ne se dégage que quelques bulles de gaz tout à fait négligeables.

Dans cette réaction, le premier phénomène intéressant que l'on observe est que la liqueur devient fortement alcaline; elle sent fortement l'ammoniaque et émet d'abondantes vapeurs blanches, épaisses, quand on en approche

une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique. L'alcali libre est de l'ammoniaque qu'on peut isoler à l'état de pureté par la distillation. Un examen un peu approfondi de cette réaction montre également que, outre l'ammoniaque libre, il existe aussi une forte proportion d'ammoniaque combinée, et qu'on ne peut isoler que par la distillation avec de la chaux. En poursuivant l'examen, on découvre que, outre les thionates formés, il s'est produit aussi une petite quantité de sulfate, et que la quantité d'acide sulfurique formée correspond sensiblement à la quantité d'ammoniaque combinée : d'où l'on peut conclure que cette ammoniaque existe à l'état de sulfate. Tous ces faits sont fort importants : ils démontrent la préexistence de l'ammoniaque dans l'iodure d'azote; c'est cette ammoniaque qu'on retrouve à l'état de liberté dans la solution d'hyposulfite. Quant à l'iode, on démontre aisément qu'il existe dans la liqueur à l'état d'iodure. Il est en outre permis de conjecturer que l'azote non ammoniacal, mais combiné à l'iode dans l'iodure d'azote, est celui qu'on retrouve à l'état d'ammoniaque combinée dans la solution d'hyposulfite. En un mot, l'ammoniaque combinée proviendrait de la triiodamine préexistant dans l'iodure d'azote.

Dans une expérience qualitative fort intéressante, l'auteur ayant saturé d'iodure d'azote une solution un peu concentrée d'hyposulfite de soude, jusqu'à légère coloration jaune qu'il fit disparaître à l'aide d'une trace d'hyposulfite, observa que la liqueur sentait fortement à la fois l'ammoniaque et l'amande amère, comme une dissolution de cyanure de potassium en pleine décomposition. Cette expérience, que l'auteur a pu répéter plusieurs fois, mais pas toujours avec le même succès, semble montrer qu'il se forme un corps particulier.

Dans les expériences quantitatives où l'on opère toujours en présence d'un grand excès d'hyposulfite en solution étendue, on ne distingue jamais l'odeur cyanhydrique, qui

se manifeste surtout quand on sature une solution concentrée d'hyposulfite par l'iodure d'azote.

L'auteur, qui fondait de grandes espérances sur la réaction de l'iodure d'azote sur l'hyposulfite, n'en a cependant pas tiré tout le parti sur lequel il comptait; d'abord, il n'a pas pu faire de recherches exactes sur la nature des thionates qui se forment, de telle sorte que la réaction est restée un peu obscure; ensuite il est très difficile de doser l'iodure formé, et le seul procédé qui ait donné quelque résultat valable consiste à distiller l'hyposulfite en présence d'un grand excès de persulfate de fer, à recueillir l'iode dans l'iodure de potassium et à le doser, procédé un peu compliqué avec lequel on s'expose à des pertes. Enfin l'auteur s'est aperçu qu'en introduisant quelques cristaux de l'iode qui servait à préparer l'iodure d'azote dans les dissolutions d'hyposulfite qui servaient à dissoudre l'iodure d'azote, si l'on n'agite pas sans cesse, il se produisait de petites quantités de sulfate, bien que l'hyposulfite parfaitement pur n'en renfermât pas de traces. Tout cela est fait pour jeter des doutes sur les résultats obtenus. Il y a cependant l'ammoniaque libre et l'ammoniaque combinée, que l'on peut déterminer avec la plus rigoureuse exactitude, ce qui fait compensation.

Le choix que l'auteur avait fait de l'hyposulfite de soude était basé sur ces faits que ce corps ne renferme pas de composés azotés, et qu'il est bien dangereux, analytiquement parlant, de se servir de sulfite d'ammoniaque, ainsi que Bineau l'a fait dans ses recherches sur l'iodure d'azote, et qu'ensuite il croyait, *a priori*, que l'iodure d'azote réagissait aussi simplement sur l'hyposulfite de soude que l'iode même, ou que du moins il serait facile de déterminer la nature de la réaction produite.

La réaction de l'hyposulfite n'en est pas moins aussi remarquable qu'intéressante et a servi, comme on le verra, à l'analyse de l'iodure d'azote.

Pour expliquer l'action de l'iodure d'azote sur l'hyposulfite, l'auteur s'est vu forcé d'adopter deux hypothèses : l'une, fort plausible, qui explique la présence des corps sentant l'amande amère, l'autre qui exige une démonstration qui n'a pas été faite. C'est qu'il se produit une très petite quantité de dithionate.

L'iodure d'azote est décomposé *sans effervescence* par les dissolutions de potasse et de soude. L'auteur insiste sur cette réaction, qui différencie certains iodures d'azote obtenus dans d'autres conditions.

Une dissolution de cyanure de potassium décompose rapidement, en le dissolvant, l'iodure d'azote, avec une évolution de gaz azote. Cette réaction n'a pas été étudiée davantage, cependant le gaz azote se dégage par réaction chimique, même dans l'obscurité.

L'iodure d'azote est également décomposé et dissous par une dissolution de sulfocyanure de potassium, mais sans dégagement de gaz. Cette réaction n'a pas été examinée.

L'iodure de potassium exerce une réaction d'un puissant intérêt sur l'iodure d'azote.

Si l'on opère dans l'obscurité, l'iodure de potassium enlève de l'iode à l'iodure d'azote en se transformant lui-même en biiodure. Il reste un résidu insoluble dans un excès d'iodure, qui est explosible. Le point remarquable, c'est que la solution de biiodure de potassium ne renferme pas traces d'ammoniaque ou de composés azotés. On est en droit d'en conclure que le résidu explosif est un iodure d'azote renfermant moins d'iode que l'iodure primitif.

Quand on opère à la lumière diffuse ou directe, au contraire, les phénomènes sont très différents. On arrive à dissoudre complètement l'iodure d'azote dans l'iodure de potassium, qui se change encore en biiodure, mais cette dissolution est fortement chargée d'ammoniaque, ainsi qu'on peut le démontrer facilement à l'aide du réactif de

Nessler, le réactif par excellence, pour démontrer la présence ou l'absence de sels ammoniacaux ou d'ammoniaque en présence de biiodures. De l'azote se dégage pendant que la dissolution s'effectue.

Ces deux réactions, si nettes, si tranchées, si opposées, étaient faciles à prévoir.

L'auteur a appliqué les réactions énergiques et inoffensives de l'hyposulfite de soude et du cyanure de potassium à la destruction de tout l'iodure d'azote dont il ne savait que faire à un moment donné, ainsi qu'au lavage de tous les verres, baguettes, filtres imprégnés d'iodure d'azote ou ayant touché à ce corps; on évite ainsi bien des désagréments et bien des explosions.

L'iodure d'azote est, chimiquement parlant, dans un état de dissociation perpétuel : le sulfure de carbone se colore en présence d'iodure d'azote comme avec une petite quantité d'iode.

XI. On trouve, dans les ouvrages classiques, un assez grand nombre de procédés de préparation de l'iodure d'azote. Le procédé nouveau diffère à peine de ceux qui ont été publiés.

L'iodure d'azote prend naissance, instantanément, quand on traite une dissolution un peu concentrée d'iode dans l'iodure de potassium, de sodium ou d'ammonium (biiodures alcalins) par de l'ammoniaque à 22° environ.

Il se forme un précipité noir pulvérulent qui n'est autre chose que de l'iodure d'azote ou un iodure d'azote, car l'auteur n'a pas fait de recherches quantitatives spéciales sur ce corps qui, néanmoins, possède toutes les propriétés de l'iodure d'azote déjà décrites (mêmes réactions, avec les réactifs, explosibilité, intangibilité lumineuse, etc.)

Il faut que les liqueurs possèdent un certain degré de concentration pour que la réaction se produise; on ne l'observe pas avec des liqueurs trop diluées, de telle sorte

qu'elle ne peut pas, comme le réactif de Nessler, servir à déceler des traces d'ammoniaque.

Cette réaction est cependant fort importante, car c'est grâce à elle que l'auteur a pu obtenir un corps des plus intéressants, l'iodure double de cuivre et d'azote, se rendre compte de quelques-unes de ses propriétés et expliquer quelques phénomènes qu'on observe dans la préparation de l'iodure d'azote par la méthode habituelle.

L'iodure double de cuivre et d'azote se prépare avec la plus grande facilité, toutes les fois qu'on traite une eau céleste cuivrique un peu concentrée par un biiodure alcalin en solution concentrée.

Au bout de quelques minutes, il se forme un volumineux précipité cristallin brillant, couleur grenat violacé qui possède des propriétés fort intéressantes, et qu'il est impossible de confondre avec les divers iodures de cuivre et d'ammonium qui ont été décrits.

L'iodure de cuivre et d'azote est un corps très remarquable, en ce sens qu'il renferme sous un état très stable, relativement, deux des corps les plus instables de la Chimie; l'un le biiodure de cuivre, corps si instable qu'il n'existe que théoriquement et qu'il n'a jamais été entrevu; l'autre, l'iodure d'azote, si instable.

On démontre facilement la nature de ce corps en le séchant et le chauffant très légèrement: on obtient un résidu parfaitement blanc de proto-iodure de cuivre pur, et l'iodure d'azote ainsi que le second équivalent d'iode du biiodure de cuivre se dégagent sous forme d'iode, d'ammoniaque, d'azote. On n'observe pas de formation d'iodure d'ammonium, mais il dégage probablement une trace d'hydrogène.

D'un autre côté, si on le traite par de l'ammoniaque aqueuse, il est immédiatement détruit, le biiodure de cuivre se dissout en formant une eau céleste, et il reste un résidu noir explosif d'iodure d'azote. Cet iodure d'azote

est cependant un peu plus stable et moins explosif que l'iodure d'azote, préparé directement.

L'iodure de cuivre et d'azote est totalement dissous par l'hyposulfite de soude, avec formation d'un liquide bleu; à elle seule cette réaction suffirait pour démontrer l'existence du biiodure de cuivre dans l'iodure double.

La propriété caractéristique de l'iodure double d'azote et de cuivre est d'être complètement détruit par des lavages à l'eau froide, surtout quand il a été récemment précipité. Les eaux de lavage renferment du biiodure d'ammonium et de l'iodure d'ammonium. Il ne se dégage pas de gaz azote pendant le lavage, mais il reste un corps tout à fait insoluble, en pseudo-cristaux très fins, qui, lorsqu'on le sèche, donne une poudre douce au toucher, ayant tout à fait la couleur de la terre de Cassel. Ce corps n'est autre chose qu'un oxyiodure de cuivre particulier dont la propriété caractéristique est de se décomposer à l'abri de l'air, et sous l'influence d'une température un peu élevée, en oxyde de cuivre noir, iode et oxygène. Sa formule est

$$Cu^2O^4I.$$

On verra un peu plus loin que la formule de l'iodure de cuivre et d'azote est

$$Cu^2I^2Az^2H^4I^2 = Cu^2H^4Az^2I^4.$$

L'équation suivante rend compte de la décomposition de ce corps par le lavage à l'eau :

$$Cu^2I^2Az^2H^4I^2 + 4HO = AzH^4I + AzH^4I^2 + Cu^2O^4I.$$

Quand on fractionne la précipitation d'une eau céleste par le biiodure de potassium, on obtient d'abord un abondant précipité cristallin grenat violacé : c'est l'iodure de cuivre et d'azote qu'on vient de décrire. Si l'on traite l'eau mère de cette préparation par un excès de biiodure de potassium, on obtient un second précipité verdâtre amorphe,

qui bientôt se change en une masse cristalline grenat violacé qui possède toutes les propriétés du premier précipité. Il n'en diffère un peu que par l'aspect de l'oxyiodure qu'il fournit après lavage. Cet oxyiodure, après dessiccation, est d'une texture cristalline bien plus prononcée que celle du premier, et sa couleur bronzée lui donne tout à fait l'aspect de certains bronzes en poudre employés dans les enluminures. La composition de ce nouvel oxyiodure semble identique à celle du premier; en tout cas, ses propriétés sont tout à fait semblables.

Quand on décompose, par des lavages à l'eau, l'iodure de cuivre et d'azote, préalablement desséché, on s'aperçoit qu'il résiste mieux à la décomposition; cependant, après qu'elle est effectuée, on obtient un oxyiodure de cuivre amorphe, de couleur brune verdâtre un peu foncé. Un examen qualitatif a montré que c'était à une petite quantité de proto-iodure de cuivre que ces différences étaient surtout dues. En effet, il faut des précautions infinies pour dessécher l'iodure double, et l'on évite rarement la formation de quantités variables de Cu^2I. Cependant l'oxyiodure obtenu dans ces conditions possède, comme les autres, la propriété de fournir CuO, I et O. Mais l'oxyde obtenu est souillé par Cu^2I.

L'iodure d'azote et de cuivre est absolument stable en présence de son eau mère de préparation, et très stable aussi en présence d'une petite quantité de l'eau provenant de sa décomposition; mais on ne peut ni le laver à l'eau, ni le dessécher au bain-marie. De 60° à 100° il se détruit totalement en laissant un résidu de Cu^2I pur. On ne peut pas le sécher lentement à l'air s'il est humide; sous l'influence de sa propre vapeur d'eau, et à froid, il se dissocie, émet constamment l'odeur d'iode et laisse un résidu renfermant d'énormes quantités de Cu^2I. Il ne reste que fort peu d'iodure non altéré.

Le seul moyen de l'obtenir est de le bien laver avec de

l'eau de lavage provenant de la décomposition de l'iodure double, puis de le sécher rapidement à la trompe ou sur des plaques de plâtre, de porcelaine dégourdie, ou entre des doubles de papier à filtrer, puis de l'exposer dans une cloche d'air desséché par l'acide sulfurique ou le chlorure de calcium.

Une fois sec, l'iodure double se conserve indéfiniment, surtout dans un flacon bouché. Il présente alors l'aspect d'une poudre cristalline violacée foncée, qui ne saurait être confondue avec aucune autre préparation de cuivre.

Quand on soumet l'iodure double de cuivre et d'azote sec à la distillation sèche, on obtient un résidu blanc de proto-iodure de cuivre pur et d'abondantes vapeurs violettes d'iode, de grandes quantités de gaz ammoniaque et d'épaisses vapeurs brun rouge qui se solidifient par le refroidissement en une masse amorphe brun foncé.

Cette masse brune se dissout dans l'eau, qui prend l'aspect d'une dissolution d'iode, en laissant une masse cristalline noire, ressemblant, à s'y méprendre, à de l'iode. Ces cristaux, qui ne paraissent pas être explosibles, se dissolvent avec une vive effervescence dans une dissolution de potasse, et la dissolution, traitée par le réactif de Nessler, donne la réaction de l'ammoniaque. C'était donc à un iodure d'azote particulier qu'on avait affaire, iodure très différent de ceux qui ont été décrits, mais dont l'étude n'a pas été poursuivie.

Le réactif de Schweizer, obtenu par le procédé de M. Peligot (tournure de cuivre, ammoniaque liquide et air), donne, comme les eaux célestes, obtenues au moyen de sels de cuivre, un précipité cristallin, par l'addition de biiodure de potassium. Il se forme encore de l'iodure de cuivre et d'azote, mais celui-ci se distingue immédiatement des précédents, parce qu'il est presque noir.

Comme ses congénères, il est détruit par le lavage à l'eau, mais le résidu cuivreux insoluble est explosif. C'est

une sorte de cuivre fulminant; il détone cependant moins facilement que l'iodure d'azote. L'auteur n'a pas pu faire de ces corps si curieux une étude qui, cependant, serait pleine d'intérêt.

Quand on dissout dans l'ammoniaque la tournure de cuivre oxydée provenant de l'abandon à l'air de la tournure qui a servi à préparer le réactif de Schweizer, on obtient, à l'aide du biiodure de potassium, l'iodure de cuivre et d'azote grenat, tel que celui que l'on obtient avec une eau céleste ordinaire et qui n'a rien de commun avec l'iodure double obtenu au moyen du réactif de Schweizer. On observe du reste que, tandis que le coton est émulsionné par le réactif de Schweizer, il ne l'est pas par les eaux célestes faites avec la tournure oxydée et qui donne l'iodure de cuivre et d'azote grenat. En d'autres termes, le biiodure de potassium, suivant l'aspect de l'iodure de cuivre et azote qu'il fournit, peut, comme le coton, servir à caractériser une eau céleste, à différencier une véritable cupramine d'une solution ammoniacale d'oxyde de cuivre.

XII. L'iodure de cuivre et d'azote grenat précipité d'une dissolution de sulfate de cuivre pur, additionnée d'ammoniaque à 22°, au moyen du biiodure de potassium, renfermait une petite quantité d'oxyiodure de cuivre et de proto-iodure de cuivre. A l'analyse, on y a trouvé un peu plus de cuivre et un peu moins d'iode que ne l'indique la théorie.

Le cuivre a été dosé à l'état de proto-iodure par la calcination ménagée de l'iodure double.

L'iode a été dosé à l'aide d'une solution titrée d'hyposulfite de soude, après avoir dissous l'iodure double dans la stricte quantité d'hyposulfite de soude, avoir distillé avec excès de persulfate de fer et recueilli l'iode dans l'iodure de potassium.

Les résultats ont été corroborés : 1° par l'iodure de

cuivre obtenu; 2° par le titrage, à l'aide de l'hyposulfite de soude, d'une dissolution dans l'iodure de potassium des produits de la distillation sèche de l'iodure d'azote et de cuivre.

L'azote a été dosé par la chaux sodée.

L'hydrogène a été dosé par combustion avec l'oxyde de cuivre, après mélange de l'iodure double avec excès de cuivre métallique très divisé.

On a trouvé, pour la composition en centièmes de l'iodure de cuivre et d'azote, les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Cuivre.....	10,58	10,530
Iode.....	83,80	84,146
Azote.....	4,56	4,660
Hydrogène.....	0,66	0,663
Oxygène.....	traces	»
Perte.....	0,40	0,001
	100,00	100,000

Ainsi l'iodure de cuivre et d'azote a pour formule

$$Cu^2I^2Az^2H^4I^2 \quad \text{ou} \quad CuIAzH^2I = CuAzH^2I^2.$$

Ce corps $Az^2H^4I^2$, que l'auteur soupçonnait d'exister dans l'iodure d'azote, est obtenu ici en combinaison avec le biiodure de cuivre. Il reste donc un point fort important à déterminer : c'est de savoir si ce n'est pas l'iodure d'azote $Az^2H^4I^2$ à l'état isolé que l'on obtient quand on traite le biiodure de potassium par l'ammoniaque aqueuse.

Quand on traite une solution de protoxyde de cuivre (Cu^2O) dans l'ammoniaque par du biiodure de potassium, il y a oxydation, la liqueur, d'incolore qu'elle était, devient bleue comme de l'eau céleste. Il existe évidemment, dans cette liqueur, du biiodure de cuivre ammoniacal, mais il ne se forme pas d'iodure de cuivre et d'azote.

XIII. De toutes les particularités concernant l'iodure d'azote, la plus intéressante, peut-être, est celle qui a trait à sa préparation.

La principale singularité consiste en ceci : que quel que soit l'excès d'iode employé, relativement à l'ammoniaque liquide, celle-ci sent toujours fortement l'ammoniaque libre, bien que d'énergiques réactions aient eu lieu, dans lesquelles de l'iodure d'azote et de l'iodure d'ammonium se soient formés.

Moins on emploie d'ammoniaque liquide et plus celle-ci se colore en rouge brun foncé, comme la solution concentrée d'un biiodure alcalin. On a ainsi, en apparence, le spectacle de deux corps incompatibles coexistant dans un même liquide.

Si l'on recherche quelle peut être la nature du corps brun dissous, on observe qu'il possède toutes les propriétés d'une solution d'iode dans l'eau, ou dans un iodure alcalin. Il a été impossible de distinguer cette solution fortement alcaline d'iode d'une solution d'un biiodure neutre (1).

Il semble, *a priori*, de toute évidence, que ce corps, qui agit comme l'iode, n'est pas de l'iode.

Quoi qu'il en soit, il est une chose certaine, c'est que ce corps se produit toujours quand l'iode et l'ammoniaque restent un temps suffisant au contact, et toujours aussi en quantité inversement proportionnelle à la quantité d'ammoniaque employée.

Si on laisse au contact, pendant un certain temps, $1^{gr},27$

(1) L'auteur, ayant préparé de l'empois d'amidon qu'il conservait pour l'usage par l'addition de petites quantités d'acide borique, s'est aperçu que cet empois devenait, *généralement*, noir verdâtre, par l'addition des dissolutions fortement ammoniacales colorées en jaune ou rouge brun par de l'iode, tandis que le même empois prenait, *généralement*, la belle teinte bleue caractéristique, avec l'iode en solution et les biiodures. Mais ayant obtenu, *quelquefois*, la teinte bleue avec les liqueurs jaunes ammoniacales, et, *quelquefois*, la teinte noir verdâtre avec l'iode et les biiodures, l'auteur ne sait trop que penser de cette réaction.

d'iode et 1^{cc} d'ammoniaque à 22° renfermant 0^{gr},14 d'AzH^3, on obtient la liqueur rouge brun foncé signalée plus haut, et sentant fortement l'ammoniaque. Si l'on ajoute à ce mélange un second centimètre cube d'ammoniaque (soit AzH^3 = 0^{gr},28 en tout), la coloration disparaît pour reparaître avec toute son intensité au bout de quelques minutes. Après addition d'un troisième centimètre cube d'ammoniaque (soit AzH^3 = 0,42 = 3^{éq}) les mêmes phénomènes se reproduisent; toutefois la liqueur se colore un peu moins que précédemment. Avec un quatrième centimètre cube, mêmes phénomènes et liqueur encore moins colorée. Enfin, avec un cinquième centimètre cube d'ammoniaque (AzH^3 = 0,70 = 4^{éq} en tout), on n'observe aucun changement. Les mélanges successifs que nous venons d'indiquer ne sont pas très sensibles à l'action de la lumière diffuse, et l'on n'observe pas facilement de dégagement de gaz; mais si l'on ajoute en une seule fois 5^{cc} supplémentaires d'ammoniaque, la liqueur se décolore complètement (le mélange renferme alors : iode 1^{gr},27 = 1^{éq}, ammoniaque 1^{gr},40 = 8^{éq}) et l'on observe aussitôt la décomposition par la lumière de l'iodure d'azote; mais, même dans ces conditions et en présence de ce grand excès d'ammoniaque, le liquide se colore toujours un peu en jaune après exposition suffisante à l'air.

Une explication naturelle, en dehors des hypothèses, et basée uniquement sur des phénomènes décrits soigneusement par l'auteur, peut servir à élucider ces phénomènes d'apparence mystérieuse. On a vu, en effet, 1° que l'iode agit sur l'ammoniaque avec formation d'iodure d'ammonium et d'iodure d'azote; 2° que les iodures alcalins réagissent sur l'iodure d'azote en lui enlevant seulement de l'iode et en se transformant en biiodures; 3° que l'ammoniaque aqueuse réagit sur les biiodures alcalins avec formation d'iodure d'azote; 4° enfin que l'état de dilution des liqueurs influe sur toutes ces réactions; que, en d'autres

termes, l'influence de la *masse* se fait sentir; on arrive donc à la conclusion suivante :

Quand on met au contact de l'iode et de l'ammoniaque, on obtient un mélange d'iodure d'azote, d'iodure d'ammonium et d'ammoniaque libre. Lorsque l'iodure d'ammonium est en excès par rapport à l'ammoniaque libre, il se forme une quantité de biiodure proportionnelle à cet excès. Lorsqu'au contraire il existe plus d'ammoniaque libre que d'iodure d'ammonium, l'action inverse a lieu et il se forme d'autant moins de biiodure qu'il y a plus d'ammoniaque libre. Il est inutile d'insister sur ce point, que cette interprétation est absolument conforme aux faits observés.

En résumé, le corps jaune soluble ne serait que du biiodure d'ammonium.

Dans la préparation de l'iodure d'azote, le volume et la forme de l'iodure d'azote sont sensiblement les mêmes que ceux de l'iode employé; la couleur seule n'est plus la même. C'est au point que l'œil, si expert dans l'appréciation des changements de volume, ne s'aperçoit de rien, et cependant, comme on le montrera plus loin, au moment même où l'on regarde l'iodure d'azote formé, on ne voit que la moitié de l'iode employé : l'autre moitié a disparu et se trouve en dissolution sous forme d'iodure d'ammonium.

L'iodure d'azote n'est pas un corps noir, comme on le dit généralement, mais bien brun, et même brun clair, surtout quand on l'observe au sein de l'ammoniaque ou de l'eau limpides. Quand on le prépare, comme le fait toujours l'auteur, avec des cristaux, même volumineux, d'iode, les surfaces de l'iodure sont brun clair et toujours irisées.

La préparation de l'iodure d'azote se fait tout aussi bien avec l'iode en cristaux qu'avec de l'iode en poudre, et presque aussi rapidement dans un cas que dans l'autre.

L'action de quantités constantes d'iode, sur des quantités d'ammoniaque à 22°, variant en proportion géomé-

trique, montre que ces différentes proportions que l'on peut employer n'ont qu'une influence insignifiante sur le résultat final. La préparation de l'iodure d'azote est un phénomène presque constant dans des milieux très variables. Ce qui permet d'affirmer qu'on obtient des résultats identiques en opérant dans des conditions identiques.

Outre l'iodure d'azote formé, l'eau mère de la préparation renferme beaucoup d'ammoniaque libre en excès, de l'iodure d'ammonium en quantité considérable, de très petites quantités d'iodate d'ammoniaque, et toujours des traces variables du corps jaune soluble dont la nature reste douteuse. De plus, il se dégage toujours un peu d'azote quand on opère à la lumière.

Au début de ces recherches, l'auteur, pensant que l'eau intervenait chimiquement dans la réaction, a recherché avec le plus grand soin l'oxygène libre qui aurait pu se dégager, et les composés oxygénés qui auraient pu rester en dissolution, sans pouvoir les déceler jamais; il s'est aussi attaché à la recherche de l'hydroxylamine, mais n'en a jamais trouvé de traces. Il semble donc que l'eau n'intervient presque pas dans la préparation de l'iode fulminant; elle agit cependant un peu, puisqu'il se forme toujours des traces d'iodate d'ammoniaque.

Dans le *Traité de Chimie élémentaire* d'Odling, on remarque les lignes suivantes :

« La diiodamine ou iodure d'azote, $AzHI^2$, obtenue en faisant digérer l'iode en poudre dans une dissolution d'ammoniaque concentrée :

$$3AzH^3 + I^4 = \underbrace{AzHI^2}_{\text{Iodure d'azote.}} + 2\underbrace{(AzH^4I)}_{\text{Iodure d'ammonium.}}$$

est une poudre noirâtre fortement explosive, quand elle est desséchée. »

Soit qu'Odling ait étudié cette préparation et ait donné,

en une formule, le résultat de ses observations, soit qu'il en ait deviné le mécanisme, il n'en est pas moins vrai que son équation est conforme aux faits.

La plupart des auteurs reproduisent l'équation de préparation donnée par Bunsen; mais celle d'Odling, comme celle de Bunsen, correspond précisément à ce mélange de $1^{gr},27$ d'iode $= 1^{éq}$, et d'ammoniaque $1^{cc} = 0^{gr},14$, soit moins de $1^{éq}$, dans lequel il se forme des quantités si considérables de biiodure d'ammonium. Elles sont fort éloignées de la réaction qui ne commence qu'avec le mélange de $1^{éq}$ d'iode et de $4^{éq}$ d'ammoniaque. Elles sont cependant instructives et constatent un fait précis qu'on observe toujours : c'est que l'iode se partage en deux parties égales, l'une qui se transforme en iodure d'azote et l'autre en iodure d'ammonium.

En se basant sur ces considérations, on voit que les formes les plus simples que l'on puisse donner aux formules d'Odling et de Bunsen pour les faire rentrer dans le cadre de l'observation sont les suivantes :

$$16\,AzH^3 + I^4 = AzHI^2 + 2(AzH^4I) + 13\,AzH^3$$

pour l'équation d'Odling;

$$24\,AzH^3 + I^6 = AzH^3, AzI^3 + 3(AzH^4I) + 19\,AzH^3$$

pour l'équation de Bunsen.

Dans toutes ses recherches sur la préparation et sur la composition de l'iodure d'azote, l'auteur s'est soigneusement mis à l'abri de l'action de la lumière, afin de ne pas perdre d'azote.

Les réactions ont été opérées dans l'obscurité complète, et les manipulations dans une demi-obscurité, dans laquelle on ne perd que des quantités négligeables d'azote. Les manipulations ont, en outre, été faites aussi rapidement que possible. On a pu ainsi donner aux réactions

principales, en excluant l'élément perturbateur le plus actif, un caractère de constance qu'il eût été impossible d'obtenir autrement.

Une première expérience, faite pour sonder le terrain, avait pour but de rechercher les conditions générales de formation de l'iodure d'azote, de déterminer les proportions relatives des corps qui se forment en plus grande abondance, et approximativement la composition de l'iodure formé tel qu'il existe dans le mélange, c'est-à-dire d'un iodure d'azote qui n'a été ni touché, ni lavé, ni exposé à la lumière. Dans cette analyse, on a négligé les changements de volumes qui sont faibles, et les traces de biiodure d'ammonium et d'iodate d'ammoniaque.

Dans un flacon de verre mince, soufflé, bouché hermétiquement à l'émeri et taré, on a introduit :

Iode pur.....	$3^{gr},9890$
Ammoniaque à 22° (25^{cc} renfermant AzH^3)	$3^{gr},5275$.

En multipliant ces poids par le facteur 31,84, on trouve :

Iode.....	$3,989 \times 31,84 = 127$	$= 1^{éq}$
AzH^3.....	$3,5275 \times 31,84 = 112,3$	$= 6^{éq},5$

On a donc fait réagir $1^{éq}$ d'iode sur $6^{éq},5$ d'ammoniaque.

Le flacon ayant été abandonné dans l'obscurité complète pendant plusieurs heures, son contenu a été examiné, et l'on a déterminé dans le liquide surnageant ou eau mère de préparation assez fortement colorée en jaune :

1° L'ammoniaque libre, par l'acide sulfurique titré;

2° L'ammoniaque totale, libre et combinée, par distillation avec de la chaux et dosage par acide sulfurique titré;

3° L'iodure d'ammonium formé (renfermant traces d'iodate), par évaporation et dessiccation à 95° - 100° (bain-marie) et pesée.

On a trouvé :

(*a*)	Ammoniaque libre.....	3,12375	pour 25^{cc}
(*b*)	Ammoniaque totale.....	3,40000	
(*c*)	Iodure d'ammonium.....	2,42500	

A l'aide de ces nombres, on peut déterminer certains éléments :

1° L'ammoniaque combinée à la totalité de l'iode, en retranchant (*a*) de l'ammoniaque employée ; on trouve

(*d*) $3,5275 - 3,12375 = 0^{gr},4037.$

2° L'ammoniaque combinée à l'état d'iodure d'ammonium, en retranchant (*a*) de (*b*), ce qui donne

(*e*) $3,40 - 3,12375 = 0^{gr},27625.$

On contrôle aussi ce dernier résultat par le calcul de l'ammoniaque combinée à l'iodure d'ammonium dosé par l'évaporation et la pesée.

3° L'ammoniaque combinée à l'état d'iodure d'azote, en retranchant (*e*) de (*d*). On obtient ainsi

(*f*) $0,4037 - 0,27625 = 0^{gr},12745.$

4° L'iode existant à l'état d'iodure d'ammonium calculé d'après (*e*), chiffre que l'on contrôle aussi par le calcul de l'iode existant dans l'iodure d'ammonium dosé directement.

On trouve

(*g*) Iode à l'état d'iodure d'ammonium... $2^{gr},0613$

5° L'iode existant à l'état d'iodure d'azote en retranchant (*g*) de l'iode primitivement employé, ce qui donne

(*h*) Iode à l'état d'iodure d'azote $3,989 - 2,0613 = 1,9277$

On peut ensuite se livrer à l'interprétation des résultats en doublant d'abord tous les nombres donnés et obtenus, afin d'opérer sur un nombre entier d'équivalents d'iode et d'ammoniaque ; iode $2^{éq}$, ammoniaque $13^{éq}$, et en multipliant ensuite tous les nombres par le facteur 31,84. On obtient alors les chiffres suivants.

Pour l'eau mère de préparation :

Iode..... $2,0613 \times 2 \times 31,84 = 131,26 = 1^{éq}$ (1)

Ammoniaque à l'état d'iodure..... $0,2762 \times 2 \times 31,84 = 17,59 = 1$ (1)

Ammoniaque libre... $3,12375 \times 2 \times 31,84 = 198,90 = 11,5$

(1) En réalité un peu plus.

Pour l'iodure d'azote :

					éq
Iode.....	1,9277	× 2 × 31,84	=	122,76	= 1 (1)
Ammoniaque.....	0,12745	× 2 × 31,84	=	7,90	= 0,5 (1)

En rectifiant légèrement par la pensée tous ces nombres, et les multipliant par 2 afin d'obtenir un nombre entier d'équivalents, on obtient le nombre d'équivalents suivants :

Pour l'eau mère de préparation :

Iode.....	2
Ammoniaque combinée.....	2
Ammoniaque libre.....	23

Et pour l'iodure d'azote :

	éq
Iode.....	2
Ammoniaque.....	1

On voit donc que la formule théorique de préparation de l'iodure d'azote la plus simple qu'on puisse donner, pour le cas particulier qui nous occupe, se trouve dans l'équation que voici :

$$26(AzH^3) + 4I = 2(AzH^4I) + AzHI^2 + 23AzH^3,$$

ou mieux encore et pour se conformer davantage aux faits observés, et en considérant l'ammoniaque liquide comme de l'oxyde d'ammonium, dans cette autre équation :

$$26(AzH^4O) + I^4 = 2\underbrace{(AzH^4I)}_{\text{Iodure d'ammonium.}} + \underbrace{(AzHI^2)}_{\text{Iodure d'azote.}} + 23(AzH^4O) + 3HO$$

qui, ainsi que l'Auteur l'avait annoncé, est identique à l'équation donnée par Odling. Elle n'en diffère que par le coefficient de l'ammoniaque employée et par celui de l'ammoniaque libre retrouvée. Cette différence est due uniquement à ce fait que dans la formule d'Odling interprétée par l'auteur, on se rapprochait le plus possible de la théorie pure, tandis que dans ces dernières équations on a fait coïncider la théorie avec l'expérience.

(1) En réalité un peu moins.

L'expérience précédente montre donc à la fois comment l'iodure d'azote se produit et quelle est la formule approximative de ce corps. Elle est intéressante, en ce sens qu'elle montre que l'iode, mis en présence de l'ammoniaque, se partage en deux parties à peu près égales, l'une qui disparaît à l'état d'iodure d'ammonium soluble, l'autre qui reste à l'état insoluble, sous forme d'iodure d'azote; de telle sorte que, dans le photomètre à iodure d'azote, la moitié seulement de l'iode employé est influencée par la lumière, et que les quantités d'azote qui se dégagent sous cette influence et que l'on peut mesurer peuvent se rapporter indifféremment à l'iode employé ou à la moitié de cet iode. Elle acquiert de l'importance, en ce sens qu'elle confirme la loi du partage de l'iode en deux parties égales formulée par Odling et par Bunsen, et qu'elle confirme la formule $AzHI^2$ adoptée par Bineau, par Gladstone et par Odling. Il est présumable, en effet, d'après l'ensemble des phénomènes étudiés, qu'un iodure d'azote préparé comme nous venons de le dire et lavé à l'ammoniaque à 22° aurait sensiblement la même formule que le corps qui existe au sein de son eau mère de préparation.

Si l'on cherche à se rendre compte de la façon dont l'iodure d'azote se décompose dans son eau mère, sous l'influence lumineuse, c'est-à-dire dans les conditions que réalise le photomètre chimique, la formule la plus simple à laquelle on puisse arriver est la suivante :

$$5(AzHI^2) + 12(AzH^3) = 10(AzH^4I) + 7Az + H.$$

Cette équation est tout à fait conforme à l'expérience. On a vu, en effet, que, dans la pratique, il se forme un peu moins d'iodure d'azote que ne l'indique la théorie et que dans la décomposition par la lumière il se dégage $1^{éq}$ d'azote de moins que ne l'indique l'équation précédente. Sous ce rapport, on peut dire que la théorie et la pratique se confondent. Il reste à disposer de $1^{éq}$ d'hydrogène

qu'on n'observe pas : c'est ce que l'on fera dans un instant.

En intercalant la dernière équation dans celle qui la précède et qu'il faut quintupler en faisant disparaître les phénomènes intermédiaires, pour n'inscrire que la réaction finale, on arrive à l'équation suivante, qui est la plus simple qu'on puisse trouver pour faire cadrer la théorie avec les faits observés :

$$130(AzH^4O) + I^{20} = 20(AzH^4I) + 7Az + H + 27HO + 103(AzH^4O).$$

Cette dernière équation peut se traduire ainsi : quand on mélange des poids d'iode et d'ammoniaque représentés par des grammes, les réactions s'opèrent entre les décigrammes.

En employant $1^{éq}$ d'iode de plus que ne l'indique la formule précédente, on dispose facilement de l'excès d'hydrogène qui se combine à l'iode et à $1^{éq}$ d'ammoniaque pour former $1^{éq}$ d'iodure d'ammonium; on explique ainsi le partage légèrement inégal de l'iode, et la théorie et la pratique se confondent presque. On obtient, en effet, pour l'équation de la préparation de l'iodure d'azote

$$130(AzH^4O) + I^{21} = 11(AzH^4I) + 5(AzHI^2) + 21HO + 109(AzH^4O),$$

et pour la réaction finale

$$130(AzH^4O) + I^{21} = 21(AzH^4I) + 7Az + 28HO + 102(AzH^4O),$$

ces formules étant les plus simples que l'on puisse proposer pour rendre compte des faits observés.

Il est intéressant de remarquer que la formule de Bunsen ($AzH^3 - AzI^3$) explique fort bien aussi la décomposition par la lumière de l'iodure d'azote en présence de l'ammoniaque

$$3(Az^2H^3I^3) + 9AzH^3 = 9(AzH^4I) + 6Az,$$

et qu'en intercalant cette formule dans l'équation de préparation donnée par Bunsen, on arriverait à une formule générale qui ne différerait pas beaucoup, quant à la forme et quant aux résultats, de celle que l'Auteur a proposée.

Observons enfin que l'iodure de Millon et Marchand, qui, suivant les observations de l'Auteur, prend probablement naissance lorsque l'iode réagit sur la plus petite quantité d'ammoniaque, c'est-à-dire quand l'iodure d'ammonium formé enlève de l'iode à l'iodure d'azote pour former des eaux mères très jaunes, peut se décomposer comme ses congénères sous l'influence de l'ammoniaque et de la lumière.

$$5(AzH^2I) + 3(AzH^3) = 5(AzH^4I) + 3Az.$$

Cette deuxième observation de l'auteur est d'autant plus fondée que, dans les recherches qualitatives sur les propriétés de l'iodure d'azote, il préparait ce corps avec des quantités indéterminées d'iode et d'ammoniaque, mais s'était imposé pour règle de ne considérer l'iodure d'azote comme formé que lorsque les eaux mères étaient fortement colorées en jaune. Il lavait ensuite l'iodure à l'eau. C'est dans cette condition qu'il a étudié la décomposition par la lumière dans l'eau pure et obtenu les effets les plus variés. Parfois le corps se décomposait intégralement sans explosion et était formé de $2(AzH^2I)$, la seule formule qui permette d'expliquer la réaction; le plus souvent le corps faisait explosion après une exposition très variable à la lumière, ce qui semblait indiquer qu'il renfermait des quantités variables aussi de l'iodure AzH^2I.

Deuxième expérience quantitative faite sur l'iodure d'azote lavé.

Le but de cette deuxième expérience était de pénétrer plus avant dans le mécanisme de la préparation de l'iodure d'azote, de se soustraire à l'influence des changements de

volume qui, pour n'être pas apparents, n'en sont peut-être pas moins réels; mais les conclusions qu'on en tire se rapportent à de l'iodure lavé à l'eau.

Dans cette expérience, on a fait agir l'iode sur une quantité d'ammoniaque beaucoup plus considérable que dans la première, et pendant dix-sept heures environ, dans un petit flacon hermétiquement bouché à l'émeri et placé dans une obscurité complète.

Ensuite, on a filtré et lavé rapidement à l'eau pure l'iodure obtenu, et cela dans une demi-obscurité. On avait donc d'un côté toute l'eau mère et de l'autre tout l'iodure d'azote formé.

Cela fait, l'iodure d'azote était dissous aussi rapidement que possible dans un poids déterminé d'hyposulfite de soude cristallisé dissous dans l'eau. (Des détails ont été donnés sur cette réaction dans la note sur les propriétés chimiques de l'iodure d'azote.)

Ensuite l'eau mère et la solution d'iodure d'azote étaient séparément soumises à l'analyse.

On a fait réagir :

Iode, $3^{gr},806$; soit $3^{éq}$ en centigrammes;

AzH^3, 6,900; soit $40^{éq},5$, représentant 50^{cc} d'ammoniaque à 22°.

D'où il suit qu'on a fait réagir $1^{éq}$ d'iode sur $13^{éq}$ environ d'ammoniaque, soit une quantité d'ammoniaque deux fois plus forte que dans la première expérience.

Analyse de l'eau mère.

Dans l'eau mère légèrement colorée en jaune par le produit iodé soluble, on a pu doser ce corps comme de l'iode libre par une solution titrée d'hyposulfite de soude, et nous le désignons ci-dessous comme iode libre. On a déterminé :

		gr
(a')	Ammoniaque libre par SO^3HO titré.....	6,46000
(b')	Ammoniaque totale par distillation avec CaO et titrage par SO^3HO.....	6,76740
(c')	Ammoniaque combinée (iodure et iodate) $=(b')-(a')$.....	0,30740
(d')	Iode de l'iodure d'ammonium par le nitrate d'argent à l'état d'iodure d'argent.....	1,91842

		gr
(e')	Iode de l'iodate d'ammoniaque, par l'addition d'HCl, titrage par $NaOS^2O^2$ et soustraction de l'iode libre.....	0,01280
(f')	Iode libre par hyposulfite de soude titré (en liqueur ammoniacale).....	0,0046856
	Iode total en diss. $(d') + (e') + (f')$...	1,9359056
	Iodure d'ammonium calculé d'après (d').	2,19
	Iodate d'ammoniaque calculé d'après (e').	0,019

Dans le mélange qui constitue l'eau mère, on éprouve de petites difficultés ou plutôt des incertitudes dans les dosages de l'ammoniaque libre et de l'acide iodique. L'iode libre, au contraire, se dose très bien et l'iode de l'iodure avec une rigueur absolue.

Analyse de la solution d'iodure d'azote dans l'hyposulfite.

Le dosage de l'iode est très difficile dans cette liqueur qui renferme 10^{gr} d'hyposulfite, dont les deux tiers restent inaltérés. Un grand nombre de procédés divers de dosage ont échoué; le seul qui ait donné des résultats approximatifs consiste à distiller avec excès de persulfate de fer, à recueillir l'iode dans l'iodure de potassium et à le doser par l'hyposulfite titré. Les dosages d'ammoniaque, au contraire, se font avec netteté et peuvent servir de base aux calculs. On se rappelle que l'ammoniaque existe sous deux formes, dans cette dissolution : à l'état libre et à l'état de combinaison.

Voici les chiffres obtenus :

		gr
(g')	Ammoniaque libre dosée par SO^3HO titré.	0,0425
(h')	Ammoniaque totale par distillation avec CaO et titrage par SO^3HO.....	0,1326
	Ammoniaque combinée $(h') - (g')$.....	0,0901

On voit que la relation entre l'ammoniaque libre et l'ammoniaque combinée est sensiblement comme 1 : 2, fait extrêmement intéressant, d'où l'on pourra tirer des déductions importantes.

Pour l'iode, on trouve les chiffres suivants :

	gr
Iode par diff. (iode employé moins l'iode total de l'eau mère), 3,806 — 1,935906.	1,870095
Iode calculé par l'hyposulfite détruit.....	1,801000
Iode dosé par distillation avec $Fe^2O^3 3SO^3$	1,400000

On trouve enfin :

Acide sulfurique formé.....	0,249

et

(i') Hyposulfite non transformé dosé par solution titrée d'iode.....	6,795873
Hyposulfite transformé, $10^{gr} - (i') = ..$	3,204430

On remarquera que, pour saturer 0,249 d'acide sulfurique, il faut 0,1058 d'ammoniaque et que l'analyse donne 0,0901. Il semble donc que l'ammoniaque combinée le soit à de l'acide sulfurique.

Dans la réaction générale, on voit que 0,40 d'$AzH^3(c' + h')$ sont combinés à 3,806 d'iode, soit 0,54 d'AzH^3 ou $3^{éq}$; à 5,074, soit $4^{éq}$ d'iode, et qu'ainsi même, en opérant dans des conditions bien différentes, on retombe dans l'équation générale de préparation donnée par Odling, et déduite ainsi de la première expérience quantitative.

Dans le cas particulier qui nous occupe, l'équation de la préparation devient

$$52(AzH^4O) + I^4 = 2(AzH^4I) + AzHI^2 + 3HO + 49(AzH^4O).$$

Les coefficients de l'ammoniaque employée sont, on le voit, fort élastiques et ne jouent pas un très grand rôle; 16 pour la formule théorique d'Odling, 24 pour celle de Bunsen, 26 pour la première expérience quantitative de l'auteur, 52 pour la seconde. Théoriquement la préparation de l'iodure d'azote est indépendante de l'excès d'ammoniaque employée.

En négligeant le biiodure d'ammonium dont on trouve des traces, en prenant pour base l'iodate d'ammoniaque et en multi-

pliant le poids des corps obtenus par le facteur 10152,31, on trouve pour l'eau-mère :

Iodate d'ammoniaque. $0{,}019 \times 10152{,}31 = 193$ soit $1^{éq}$
Iodure d'ammonium.. $2{,}190 \times 10152{,}31 = 4233{,}5$ soit $153^{éq}$

et pour l'iodure d'azote formé en même temps :

Iode..... $1{,}870095 \times 10152{,}31 = 18984{,}8$ soit $149^{éq}$
Ammoniaque... $0{,}1326 \times 10152{,}31 = 1346{,}2$ soit $79^{éq}$

On voit donc qu'en réalité, quand on mêle de l'iode et de l'ammoniaque, $303^{éq}$ d'iode réagissent sur $233^{éq}$ d'ammoniaque, et que la formule complexe qui en résulte est cependant la plus simple que l'on puisse donner pour rendre compte des faits observés; dans cette équation, nous représenterons par x le coefficient énorme de l'ammoniaque libre. Dans cette équation, $6^{éq}$ d'eau interviennent chimiquement :

$$x(AzH^4O) + 233(AzH^4O) + I^{303}$$
$$= \underbrace{AzH^4O,IO^5}_{\text{Iodate d'ammonium.}} + 154\underbrace{(AzH^4I)}_{\text{Iodure d'ammonium.}} + \underbrace{(Az^{79}H^{82}I^{149})}_{\text{Iodure d'azote.}} + 227(HO + AzH^4O).$$

La formule $Az^{79}H^{82}I^{149}$, que nous laissons dans l'équation telle qu'on l'obtient par le développement même de cette équation, a besoin d'une interprétation.

Remarquons qu'elle est très voisine de la formule réductible $Az^{80}H^{90}I^{150}$, laquelle est égale à $10(Az^8H^9I^{15})$. On a fort bien pu perdre $1^{éq}$ d'azote sur $233^{éq}$ pendant les manipulations, et l'équivalent d'iode cherché existe en partie à l'état de biiodure négligé dans les calculs.

L'iodure d'azote lavé obtenu dans cette expérience aurait donc pour formule $Az^8H^9I^{15}$, qu'on peut écrire $3\,AzH^3 + 5\,AzI^3$. Cette dernière forme a l'avantage de montrer que, lorsqu'on dissout cet iodure dans l'hyposulfite de soude, on retrouve son azote ammoniacal à l'état d'ammoniaque libre, et son azote combiné à l'iode à l'état d'ammo-

niaque; combinée, comme on l'a vu, à de l'acide sulfurique formé.

Remarquons enfin que le lavage à l'eau pure n'exerce pas une influence très marquée sur l'iodure d'azote, et que la formule $Az^8H^9I^{15}$ de l'iodure lavé est très voisine de la formule $AzHI^2$, qu'on peut écrire $Az^8H^8I^{16}$ pour faire la comparaison, et qui, d'après ce que nous avons vu, serait celle de l'iodure non lavé, mais préparé avec un excès convenable d'ammoniaque.

La formule si complexe de préparation de l'iodure d'azote, déduite de ces expériences, quand on prend pour unité l'iodate d'ammoniaque formé, peut cependant se traduire d'une façon très simple que voici : quand on fait réagir l'iode et l'ammoniaque sur un nombre d'équivalents représentés en grammes, les réactions s'opèrent entre les centigrammes.

Troisième expérience quantitative faite sur l'iodure d'azote lavé.

Cette troisième expérience, conduite identiquement comme la seconde précédemment décrite, devait servir de contrôle à celle-ci, tout en montrant ce qui se passe quand on met l'iode en présence d'un grand excès d'ammoniaque. En effet, la troisième expérience ne diffère de la deuxième que parce qu'on a employé deux fois plus d'ammoniaque que dans cette dernière.

On a employé :

Iode $3^{gr},806$, soit $3^{éq}$;

AzH^3 $13^{gr},810$, soit $81^{éq}$ représentant 100^{cc} d'ammoniaque à 22°.

On a donc fait réagir $1^{éq}$ d'iode sur $27^{éq}$ d'ammoniaque et cela pendant dix-sept heures environ, comme dans la deuxième expérience; l'eau mère, à peine colorée par des traces de biiodure d'ammonium, a été analysée par les procédés décrits dans la deuxième expérience.

On a trouvé :

	gr
Ammoniaque libre	13,4300
Ammoniaque combinée	0,2510
Iode à l'état d'iodure	2,1000
Iode à l'état d'iodate	0,0205

L'iodure d'azote dissout dans 10gr d'hyposulfite de soude cristallisé a fourni une liqueur qui, soumise à l'analyse, a donné :

	gr
Ammoniaque totale	0,1292
Ammoniaque libre	0,0357
Ammoniaque combinée	0,0935

On voit ici que l'ammoniaque libre est à l'ammoniaque combinée sensiblement comme 2 : 5.

Pour l'iode, on a trouvé :

	gr
Iode obtenu par différence	1,6855
Iode dosé par $Fe^2O^3 3SO^3$	1,4000
Iode calculé d'après l'hyposulfite détruit.	1,5835

Enfin :

Acide sulfurique formé	0,275
Hyposulfite de soude non transformé	6,907853125
Hyposulfite de soude transformé	3,092146875

Remarquons que 0gr,275 SO^3 correspondent à 0gr,117 AzH^3, et que l'analyse donne 0gr,0935 pour l'ammoniaque combinée dans la solution d'hyposulfite, et que d'après l'équation que nous avons développée dans une autre circonstance (action chimique de l'iodure d'azote sur l'hyposulfite de soude) il se forme des traces de sulfate de soude. On observe un phénomène identique dans la deuxième expérience : tous ces faits concordent donc bien.

L'équation brute de la préparation de l'iodure d'azote dans la troisième expérience est représentée par

$$108(AzH^4O)+I^4=2(AzH^4I)+AzHI^2+3HO+105(AzH^4O).$$

Cependant l'influence d'un excès considérable d'ammoniaque se fait sentir. Il y a plus d'iodure et plus d'iodate d'ammonium

de formés que dans les expériences précédentes, ainsi qu'un peu moins d'iodure d'azote.

En prenant l'iodate d'ammoniaque formé comme unité, et en multipliant le poids des corps trouvés par le facteur 6205, on obtient :

Iodate d'ammoniaque... $0,311 \times 6205 = 193 = 1^{éq}$
Iodure d'ammonium.... $2,390 \times 6205 = 14829,95 = 102^{éq}$

pour l'eau mère de préparation.

Et pour l'iodure d'azote formé en même temps et lavé à l'eau pure :

Iode..... $1,6855 \times 6205 = 10458,5 = 82^{éq}$
Ammoniaque..... $0,1292 \times 6205 = 801,68 = 47^{éq}$

En tenant compte des $6^{éq}$ d'eau qui interviennent chimiquement, l'équation de la préparation devient, en considérant que $185^{éq}$ d'iode ont réagi sur $150^{éq}$ d'ammoniaque, en présence d'une quantité énorme x d'ammoniaque libre :

$$x(AzH^4O) + 150(AzH^4O) + I^{185}$$
$$= AzH^4O.IO^5 + 102(AzH^4I) + (Az^{47}H^{44}I^{22})$$
$$+ 144HO + x(AzH^4O).$$

La formule complexe et irréductible $Az^{47}H^{44}I^{82}$ de l'iodure d'azote, obtenue par le développement même de l'équation de la préparation, demande une interprétation, et l'on observe que, en même temps que l'équation de la préparation s'est simplifiée, la formule de l'iodure d'azote s'est compliquée. Cependant, si l'on se base sur le partage en ammoniaque libre et ammoniaque combinée, on trouve que la formule devient $14(AzH^3) - (AzH^2I)(Az^{32}I^{81})$. Il faudrait dans ce cas admettre l'existence d'un composé d'iode et d'azote moins iodé que la triiodamine. On peut aussi donner à la formule l'aspect suivant :

$$5(AzH^3)\,15(AzH^2)\,27(AzI^3),$$

qui donne l'explication des corps à odeur d'amande amère observés quelquefois. Enfin la forme la plus simple qu'on

puisse lui donner est la formule suivante, qui comprend de légères corrections : $15(Az^3H^3I^5)2(AzI^3)$. Cet iodure serait donc formé surtout d'un iodure dont la formule serait $Az^3H^3I^5$. Cet iodure, on le voit, se rapproche plus des corps $AzHI^2$ qu'il faut écrire $Az^3H^3I^6$, pour la comparaison, que des autres ; en sorte que c'est l'iodure d'azote $AzHI^2$ qui est le type des corps produits quand on emploie des quantités convenables d'iode et d'ammoniaque aqueuse.

XIV. L'auteur, s'étant aperçu que l'eau mère de préparation de l'iodure d'azote fortement chargée d'iodure d'ammonium devenait très jaune quand on la laissait digérer avec l'iodure d'azote sous-jacent au contact de l'air, eut l'idée que la liqueur jaune ainsi formée était un iodure double d'azote et d'ammonium. Il était alors au début de ces recherches, ne soupçonnait pas encore l'énergique action de la lumière, et n'avait pas suffisamment étudié l'iodure d'azote pour se faire une théorie générale des phénomènes les plus saillants de sa préparation. Il savait seulement que certains phénomènes qui se produisaient nettement certains jours avec certains réactifs ne se reproduisaient pas ou changeaient totalement d'aspect le lendemain avec les mêmes réactifs; il en était arrivé par tâtonnement et comme d'instinct à faire ses observations à certaines heures du jour, et dans certains endroits du laboratoire, car dès le début il avait observé des dégagements de bulles gazeuses dans presque toutes ses expériences, et recherchait surtout alors des réactions nettes dans lesquelles il n'y eût pas de pertes, à l'état de gaz. Or l'eau mère de préparation, au contact de l'iodure d'azote devenait jaune, par l'exposition à l'air, dans certaines conditions et l'on n'observait pas de bulles gazeuses. C'était donc une réaction à étudier (1).

(1) Il ressort des recherches exposées dans ce Mémoire que, si l'eau mère de préparation de l'iodure d'azote devient jaune au contact de ce

Voulant mettre à l'épreuve l'hypothèse de l'iodure d'azote et d'ammonium, l'auteur fit réagir une eau mère fortement colorée sur divers sels métalliques et il obtint :

Avec le nitrate de plomb un précipité blanc jaunâtre ;

Avec le bichlorure de mercure un précipité blanc rougerosé ;

Avec le nitrate de bismuth très neutre, un précipité noir donnant, après dessiccation, une substance identique, en apparence, à la plombagine la plus fine.

Avec le nitrate d'argent, un précipité blanc faiblement jaune verdâtre ;

Avec le nitrate mercureux, un précipité jaune verdâtre-blanchâtre.

Enfin, avec l'eau céleste, le précipité grenat cristallin si caractéristique d'iodure de cuivre et d'azote.

Pour affirmer ces résultats, l'auteur fit dissoudre de l'iodure d'azote dans l'iodure de potassium, traita la liqueur ainsi obtenue par les mêmes réactifs et obtint des précipités identiques.

Le doute ne semblait pas permis. L'aspect seul de l'iodure graphitique de bismuth, mais surtout celui du composé de cuivre révélaient, pour ainsi dire, la nature de ces corps. Restaient les précipités mercureux et mercuriques, argentique et plombique ; là encore le doute n'était pas

---

corps, quand on l'expose à l'air, c'est que l'iodure d'ammonium et l'ammoniaque libre agissent précisément en sens inverse sur l'iode faiblement combiné, sur les iodures normalement en état de dissociation (iodure d'azote, biiodures alcalins) ; l'iodure d'ammonium enlève de l'iode à l'iodure d'azote en se tranformant en biiodure d'ammonium ; l'ammoniaque, au contraire, forme de l'iodure d'azote avec le biiodure d'ammonium. Le melange dont nous parlons, exposé à l'air, perd rapidement de son ammoniaque par l'évaporation, et aussitôt l'iodure d'ammonium enlève de l'iode à l'iodure d'azote en devenant jaune. Plus la liqueur est exposée à l'air, plus elle devient jaune. Une addition d'ammoniaque la décolore, il se reprécipite de l'iodure d'azote.

permis, car on avait certainement sous les yeux des combinaisons ammoniacales d'iodures métalliques.

Ces faits contradictoires jetèrent l'auteur dans une grande perplexité, car il tenait à la fois l'affirmation de son hypothèse et sa négation. Il poursuivit ses investigations et réussit à obtenir :

Les précipités d'argent, de plomb et de mercure par l'action d'iodures neutres mélangés de sels ammoniacaux;

L'iodure de bismuth graphitique par l'action du biiodure de potassium seul sur le nitrate neutre de bismuth ; ce corps n'est autre chose en effet que du periodure de bismuth Bi^2I^5;

Et finalement l'iodure de cuivre et d'azote par l'action du biiodure de potassium seul, sur une dissolution ammoniacale d'un sel cuivrique.

Dans l'intervalle, l'auteur s'était assuré que l'iodure double obtenu au moyen de l'eau mère jaune de préparation de l'iodure d'azote, ainsi qu'au moyen de la solution d'iodure d'azote dans l'iodure de potassium neutre, était bien un double iodure de cuivre et d'azote et que ce corps était identique à celui qu'on obtient en traitant de l'eau céleste par du biiodure de potassium. Il fut amené naturellement à observer que l'iodure d'azote se produit instantanément quand on traite le biiodure de potassium par l'ammoniaque aqueuse. En un mot, le problème était résolu : il ne se forme pas d'iodures doubles d'azote et d'ammoniaque ou d'azote et de potassium ; les iodures alcalins décomposent l'iodure d'azote sans se combiner avec lui ; mais cependant un iodure double d'azote et de cuivre prend naissance quand un sel de cuivre, de l'ammoniaque et un biiodure alcalin se trouvent en présence (1).

(1) Des recherches faites depuis qu'on a reconnu l'influence de la lumière dans les réactions de l'iodure d'azote n'ont fait que corroborer toutes ces conclusions, tout en permettant d'en donner une explication rationnelle.

On démontre facilement que l'iodure de bismuth graphitique ne renferme ni ammoniaque ni azote : ce corps, chauffé même fortement, ne laisse rien dégager et ne change pas d'aspect. A l'état sec, il est très stable ; mais quand il est humide et surtout quand on le lave, il se change très rapidement en oxyiodure de bismuth écarlate.

L'auteur ne peut s'empêcher de mentionner incidemment une substance fort belle, qu'il n'a pas analysée, et qu'on obtient en traitant une solution ammoniacale d'un sel cuivrique (eau céleste) par une dissolution alcoolique d'iode. Il se précipite une masse d'un bleu magnifique, formée de cristaux soyeux doux au toucher qui, après lavage à l'alcool et dessiccation à basse température, donnent une masse soyeuse cristallisée d'un violet tendre de ton idéal. Cette masse, par l'exposition à l'air ou à une température peu élevée (probablement par perte d'alcool), se transforme en une poudre amorphe bleu-verdâtre tendre, puis verdâtre tendre. Ce corps est, à n'en pas douter, une combinaison ammoniacale de biiodure de cuivre, mais qui n'a rien de commun avec les iodures de cuivre et d'azote noir et grenat qui ont été décrits.

MÉMOIRE SUR LES DIMENSIONS DES QUANTITÉS ÉLECTRIQUES ET LE CHOIX D'UN SYSTÈME ABSOLU D'UNITÉS DÉRIVÉES ;

PAR M. YVES MACHAI.

Depuis les grands travaux de Weber et de l'Association Britannique relatifs à la détermination d'unités absolues de mesures des quantités électriques et magnétiques, de nombreuses discussions se sont engagées entre les physiciens au sujet de l'adoption de l'un des systèmes électro-

statique ou électromagnétique. Il ne paraît pas que l'on ait jusqu'ici attribué à l'un et à l'autre de ces systèmes une origine arbitraire et que l'on ait cherché un système unique réellement absolu. Or les considérations que je développe ci-après me semblent établir d'une manière évidente que ce système unique et absolu existe, qu'il se rattache au système fondamental des unités de masse, de longueur et de temps, de la seule manière qui soit entièrement rationnelle, et qu'il est possible, non sans des recherches plus approfondies, d'arriver à l'établissement de ce système.

Pour mieux faire comprendre ma pensée, je vais présenter tout d'abord, au sujet des dimensions des quantités mécaniques usuelles, quelques observations d'un caractère d'évidence incontestable.

I.

Les unités fondamentales de longueur, de masse et de temps étant fixées, le choix des unités dérivées de vitesse, de force, etc., est par là même tout indiqué. Ainsi l'unité de vitesse sera la vitesse avec laquelle une longueur égale à 1 est parcourue d'un mouvement uniforme pendant un temps égal à 1, ce que l'on exprime en posant

$$V = \frac{L}{T},$$

ou

$$V = LT^{-1},$$

L, T et V représentant les unités de longueur, de temps et de vitesse. De même, l'unité d'accélération sera définie par la formule symbolique

$$\Phi = LT^{-2},$$

l'unité de force par

$$F = LMT^{-2},$$

l'unité de quantité de mouvement par

$$MV = LMT^{-1},$$

et l'unité de travail par

$$\mathfrak{T} = L^2MT^{-2}.$$

On pourrait, il est vrai, choisir des unités différentes des précédentes et prendre par exemple pour unité de vitesse la vitesse avec laquelle une longueur égale kL est parcourue pendant l'unité de temps, ce que l'on exprimerait par la formule

$$V = kLT^{-1}.$$

On pourrait de même écrire

$$\Phi = k'LT^{-2},$$
$$F = k''LMT^{-2},$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Dans ces formules, $k, k', k'', \ldots$ seraient des coefficients purements numériques, c'est-à-dire ne dépendant pas du choix des unités de longueur, de masse et de temps et ne changeant pas lorsque celles-ci viennent à être modifiées.

On est donc parfaitement en droit de choisir un système arbitraire d'unités dérivées où les coefficients numériques $k, k', k'', \ldots$ auraient des valeurs quelconques. Mais ce que l'on n'aurait pas le droit de faire, ce serait d'introduire dans les formules précédentes, comme coefficients, des quantités dont la valeur dépendrait du choix des unités fondamentales, de prendre, par exemple, $k = L^{-1}$, ce qui donnerait $V = T^{-1}$. Ce serait en effet fausser le sens même des formules, en détruire l'homogénéité et altérer les dimensions de la quantité V. La vitesse étant une quantité mécanique définie d'une manière précise, ses dimensions sont forcément déterminées, les *dimensions*

d'une quantité étant en effet liées à la *nature* de cette quantité et non au mode employé pour la mesurer.

Parmi les quantités mécaniques ou physiques, quelques-unes sont d'une nature encore peu connue, quoique, par leurs manifestations extérieures, elles nous soient très familières. Quelle est, par exemple, la nature de la force? Quelle est la cause de la pesanteur? Comment s'exercent les actions attractives ou répulsives à distance? Malgré l'incertitude qui règne à cet égard, le nom de *force* a été donné à une quantité définie mécaniquement de la manière la plus précise et se mesurant par la masse sur laquelle elle agit et par l'accélération qu'elle imprime à cette masse. Dès lors, ses dimensions sont parfaitement déterminées et ne peuvent plus être modifiées dans n'importe quel cas.

Prenons, par exemple, la loi de la gravitation universelle, exprimée par la formule

$$f = k\frac{mm'}{r^2},$$

m et m' étant deux masses, r une longueur et f une force. A l'inspection de cette formule, on voit que, si au point de vue pratique il n'y a pas d'inconvénient à regarder la constante k comme un coefficient numérique, il n'en est pas de même au point de vue théorique. Supposons, en effet, que l'on ait choisi un système d'unités fondamentales (L, M, T). Par une mesure de m, de m', de r et de f pour un cas particulier, on arrivera à déterminer numériquement la valeur de k dans ce système. Mais si l'on vient à changer la grandeur des unités fondamentales en divisant l'unité de longueur par λ, l'unité de masse par μ et l'unité de temps par τ, la nouvelle mesure de f se trouvera ainsi, comme on sait, multipliée par $\lambda\mu\tau^{-2}$ et celle de $\frac{mm'}{r^2}$ par $\lambda^{-2}\mu^2$. La valeur numérique de k sera

par conséquent multipliée par $\lambda^3\mu^{-1}\tau^{-2}$. Il résulte de là que k est non pas un coefficient numérique indépendant du choix des unités fondamentales, mais bien une quantité physique d'une nature déterminée, quoique peu connue et ayant pour dimensions $L^3M^{-1}T^{-2}$, de même qu'une vitesse a pour dimensions LT^{-1}, une force LMT^{-2}, etc. Cette quantité dépend de l'état du milieu interposé entre les deux masses m et m'. Elle est constante dans les espaces interplanétaires; c'est pourquoi on la traite généralement comme un coefficient numérique invariable, le choix des unités fondamentales étant fait une fois pour toutes. Mais, au point de vue de l'homogénéité des formules, il est clair qu'elle doit toujours être considérée comme une quantité physique; et, de même qu'une vitesse ou une force sont mesurées par rapport à une unité V ou F, la quantité k sera rapportée à une unité K définie par la formule

$$F = KM^2L^{-2}.$$

En remplaçant F par LMT^{-2}, on tire de là

$$K = L^3M^{-1}T^{-2}.$$

Remplacer l'unité K par le coefficient numérique 1, cela reviendrait à poser : $F = L^{-2}M^2$, et par suite à considérer les forces dues à l'attraction mutuelle des masses comme étant d'une *nature* différente de celle des forces que l'on considère ordinairement en Mécanique.

J'ai insisté beaucoup et je me suis étendu sur des choses évidentes, qui nous sont très familières, afin d'établir dans la suite, par voie d'analogie et d'une manière indiscutable, la proposition que j'ai énoncée relativement au système absolu unique d'unités électriques et magnétiques.

II.

La théorie mathématique de l'électricité a reçu jusqu'à ce jour des développements considérables et de très nombreuses applications. Les diverses quantités que l'on y considère sont susceptibles de mesures, et l'exactitude des formules qui les relient est vérifiée par la pratique de tous les jours. Malgré tout, rien n'est moins bien défini physiquement que la notion la plus élémentaire, celle de la quantité d'électricité. Dans le langage ordinaire et pour la représentation des phénomènes, on considère généralement une quantité d'électricité comme une masse d'éther qui se meut avec une certaine vitesse, qui a une plus ou moins grande affinité pour les masses pondérables, qui est en un mot de même nature que la matière tangible. Dans les formules au contraire, c'est une quantité définie mathématiquement, qui n'est ni une masse, ni une vitesse, ni une force, dont l'existence, comme celle du potentiel, est en quelque sorte révélée par le calcul, et dont la forme compliquée ne souffre aucune interprétation physique. Bien plus, pour sa définition mathématique, on a le choix entre les systèmes dits électrostatique et électromagnétique, dans lesquels ses dimensions et par suite sa nature sont absolument différentes. Les dimensions électrostatiques sont données par la formule

$$Q_s = L^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}} T^{-1},$$

les dimensions électromagnétiques par

$$Q_m = L^{\frac{1}{2}} M^{\frac{1}{2}}.$$

Or que dans des cas différents l'électricité se manifeste par des actions différentes ; que ces actions donnent lieu à la loi de Coulomb dans l'état statique et à la loi d'Ampère

dans l'état dynamique, de même que l'étude des liquides conduit aux lois fondamentales de l'Hydrostatique et de l'Hydrodynamique, rien de plus naturel. Mais que la quantité d'électricité revête dans chaque cas une nature particulière, c'est ce qu'il répugne de croire, lors même qu'on n'est pas fixé sur la nature de cette quantité physique. La définition de la quantité d'électricité ayant été donnée d'une manière quelconque, on ne doit plus y apporter de changement, de même que la vitesse, en Mécanique, ayant été définie comme le rapport d'une longueur à un temps, on ne songe pas à la définir dans certains cas comme l'inverse d'une longueur ou comme le produit d'une masse par une longueur. Il résulte nécessairement de là que l'on ne saurait changer les dimensions de la quantité d'électricité, comme celles de toute quantité physique, sans changer en même temps sa signification.

Reportons-nous à la loi de Coulomb, exprimée par la formule

$$f = k\frac{qq'}{r^2},$$

C'est de là qu'on tire, dans le système électrostatique,

$$Q = L^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}} T^{-1}.$$

Mais pour cela que fait-on? On considère k comme un coefficient numérique que l'on peut faire égal à l'unité. On n'élève même pas le moindre doute à cet égard, et cependant, après avoir fait $k = 1$, lorsque l'on passe aux applications de la formule, on rétablit ce coefficient, dont la valeur varie avec le milieu qui entoure les corps électrisés en présence. Or, s'il dépend de la nature du milieu, il me paraît clair qu'il doit dépendre des unités de longueur, de masse et de temps dont la proportion dans le milieu diélectrique détermine la nature de celui-ci. La relation qui existe entre k et la constitution du diélectrique ne nous

est pas connue, et l'on a à déterminer sa valeur expérimentalement dans chaque cas particulier. Mais ce n'est pas une raison pour considérer k comme un coefficient purement numérique; les équations que l'on obtient ainsi ne sont plus homogènes qu'en apparence.

A la rigueur, il est vrai, on pourrait répondre à cela que, la quantité d'électricité n'ayant pas préalablement reçu une définition physique précise, rien n'empêche de la définir par l'équation

$$f = \frac{qq'}{r^2},$$

qui écarte le coefficient k et conduit à la formule $Q = L^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}} T^{-1}$. Mais, comme l'action mutuelle f de deux corps électrisés d'une manière invariable et situés à une distance fixe varie suivant la nature du milieu, l'équation précédente indiquerait que les quantités q et q' dont sont chargés ces deux corps, lors même qu'ils sont absolument isolés, ne restent pas constantes lorsqu'on vient à changer le milieu ambiant; ce qui est contraire à l'idée d'invariabilité sous laquelle on se représente la quantité d'electricité sur un corps isolé, même lorsqu'il se produit des changements extérieurs. Il est donc préférable de ne pas faire rentrer dans les quantités q et q' le coefficient k, qui dépend du milieu, et de rétablir la formule

$$f = k \frac{qq'}{r^2}.$$

Il est à remarquer d'ailleurs que la loi de Coulomb n'est exacte que dans un cas particulier, le cas d'un milieu homogène. Si le milieu est hétérogène, les actions ne sont plus inversement proportionnelles au carré des distances. L'attraction réciproque de deux corps électrisés dépend alors de la position des deux corps dans le milieu, et elle est une certaine fonction de leurs coordonnées qui dépend de la va-

riation de l'état physique du diélectrique, soit, par exemple,

$$f = qq' \varphi(x, y, z, x', y', z'),$$

la fonction φ se réduisant dans le cas d'un milieu homogène à l'expression simple $\frac{k}{r^2}$. Le problème à ce point de vue général est traité dans certains ouvrages sur l'électricité, mais d'une manière tout à fait incidente, et le coefficient k dont on est amené alors à tenir compte est ensuite abandonné dans toutes les applications de la théorie.

Parmi ces applications en particulier, je citerai la détermination de la capacité inductive spécifique et de la résistance électrique spécifique d'une substance diélectrique. L'une et l'autre de ces quantités, de même que le coefficient k, dépendent uniquement de l'état physique de la substance. Or, dans le système électrostatique, où l'on fait de k un coefficient numérique, la capacité spécifique est également un coefficient numérique, tandis que la résistance spécifique est une quantité ayant pour dimensions T. Si la résistance spécifique est une quantité physique, pourquoi la capacité spécifique, qui comme elle ne dépend que de l'état physique du milieu, ne serait-elle pas également une quantité physique ?

On n'est donc pas plus en droit de considérer k comme un cofficient numérique dans la formule de Coulomb

$$f = k \frac{qq'}{r^2},$$

où q et q' désignent des quantités d'électricité, que dans la formule de Newton

$$f = k \frac{mm'}{r^2},$$

où m et m' désignent des masses. Pour la formule astronomique, la chose est évidente, *a priori*, parce que m et m' sont d'une nature bien connue ; mais elle n'est pas moins exacte

pour la formule électrique, quoique q et q' soient d'une nature peu connue.

Ainsi il me paraît bien établi que le coefficient k, dépendant de la nature du milieu, doit être considéré comme une quantité physique susceptible, de même qu'une vitesse ou une force, d'être rapportée à une unité K définie par la formule

$$F = KQ^2L^{-2}$$

ou

$$KQ^2 = L^3MT^{-2}.$$

Il est vrai que cette formule ne donne pas directement K en fonction de L, M, T; elle donne seulement l'expression de KQ^2. Par suite, les dimensions de Q n'étant pas connues, celles de K restent également indéterminées. Pour lever l'indétermination, il faudrait avoir une deuxième équation semblable à la précédente. L'idée que l'on a de la quantité d'électricité est trop peu nette pour servir à une définition précise de cette quantité; il en est de même *a fortiori* de la quantité k. C'est donc une série de recherches nouvelles que l'on aurait à faire pour résoudre le problème en question. Afin de le préciser, sinon d'en faciliter la solution, on prendrait comme point de départ dans ces recherches que la quantité q ne doit nullement dépendre du milieu ambiant, tandis que k doit dépendre exclusivement de l'état physique de ce milieu. La manière d'aborder le problème qui paraît la plus simple serait de chercher la relation qui existe entre k et certaines quantités, telles que l'indice de réfraction du milieu, directement exprimables en fonction des quantités mécaniques fondamentales : longueur, masse et temps.

III.

Je viens de discuter la formule fondamentale du système électrostatique. Je vais maintenant examiner la question

au point de vue de la multiplicité des systèmes d'unités.

Supposons la quantité d'électricité bien définie d'une manière quelconque, par exemple par la formule électrostatique elle-même

$$f = \frac{qq'}{r^2}.$$

Cette formule entraîne forcément les dimensions de Q

$$Q = L^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}} T^{-1},$$

tant que l'on ne vient pas donner à q une *nouvelle signification*. D'autre part, la loi d'Ampère peut s'écrire

$$f = k' \frac{ii'll'}{r^2},$$

l, l' et r étant des longueurs, f une force, i et i' des intensités, c'est-à-dire des rapports de quantités d'électricité q et q' à des temps t et t'; enfin k' un coefficient analogue à k. On tire de là la relation suivante entre les dimensions des différentes quantités f, k', q et t :

$$F = k' Q^2 T^{-2};$$

d'où, en remplaçant F et Q en fonction des trois unités fondamentales,

$$k' = L^{-2} T^2.$$

Par conséquent, k' est une quantité physique de nature et de dimensions parfaitement déterminées dès que la quantité d'électricité a reçu une définition.

Lors donc que l'on fait $k' = 1$ pour établir le système électrodynamique ou électromagnétique, cela revient à changer la définition de la quantité d'électricité donnée dans le système électrostatique, et à désigner, suivant le système adopté, par le même nom de *quantité d'électricité* deux quantités physiques de natures absolument différentes,

que l'on continue néanmoins à regarder comme identiques. C'est comme si, ayant défini la force par ses dimensions

$$F = LMT^{-2},$$

on en donnait une nouvelle définition tirée de la loi de l'attraction universelle

$$f = k\frac{mm'}{r^2},$$

dans laquelle on ferait $k = 1$. Les nouvelles dimensions

$$F = L^{-2}M^2$$

se rapporteraient évidemment, non plus à une force, mais à une quantité de nature absolument différente. Il y aurait un inconvénient évident à conserver à la fois ces deux définitions ou même simplement à pouvoir adopter l'une ou l'autre à volonté. L'adoption facultative de l'un des deux systèmes électrostatique ou électrodynamique me paraît non moins inadmissible.

Je reconnais qu'au point de vue pratique on peut choisir n'importe quel système d'unités. Mais, au point de vue scientifique, il en résulte un grave inconvénient; car, quoique l'idée que l'on se fait des diverses quantités électriques : quantité, intensité, potentiel, etc., ne soit pas tout à fait nette, cette idée correspond à des objets réels; et les différents systèmes adoptés, par cela seul qu'ils donnent de mêmes quantités des représentations différentes, ne sauraient en donner des représentations exactes. Bien plus, ces systèmes multiples seront forcément un obstacle à la recherche de la véritable nature des quantités, tandis qu'avec un système rationnel unique il est certain que les interprétations physiques seraient beaucoup plus faciles et plus exactes. Ces interprétations deviendraient peut-être même élémentaires, et l'on pourrait enfin se débarrasser de ces conventions plus ou moins heureuses qui consistent

à représenter la quantité d'électricité comme une masse, le potentiel comme une température ou comme un niveau d'eau, etc.

J'ajouterai encore quelques observations relativement au système absolu unique d'unités électriques dérivées. Dans le système électrostatique actuel on regarde k comme un coefficient purement numérique, tandis que k' est une quantité ayant pour dimensions $L^{-2}T^2$. Dans le système électromagnétique, c'est au contraire k' qui est un coefficient numérique, tandis que k a pour dimensions L^2T^{-2}. Pourquoi ne pas traiter de la même manière ces deux coefficients qui se présentent dans les formules d'une manière analogue? D'une manière générale, quel que soit le système adopté, les formules de Coulomb et d'Ampère combinées indiquent que le rapport $\frac{k}{k'}$ est le carré d'une vitesse. En opérant dans l'air, on trouve même que cette vitesse est représentée par le même nombre que la vitesse de la lumière. Si $\frac{k}{k'}$ est le carré d'une vitesse, il est clair que l'un au moins de ces deux coefficients n'est pas un coefficient purement numérique. Dès lors, par raison de symétrie, dans l'établissement d'un système absolu d'unités, l'un et l'autre doivent être traités *a priori* comme des quantités physiques ayant des dimensions déterminées et changeant de valeur lorsqu'on change les grandeurs des unités fondamentales. Cet argument à lui seul me paraît entièrement concluant.

Il est très probable d'ailleurs que si, au lieu d'être dans l'ignorance actuelle au sujet de la nature physique des quantités k et k', on connaissait parfaitement leur relation avec l'état physique du milieu et leurs dimensions, on n'aurait pas plus songé à les remplacer dans les équations par des nombres variables suivant les cas, qu'on ne songe à considérer le potentiel ou la capacité électrostatique, par

exemple, comme des coefficients numériques. Si donc on se trouve actuellement en présence de plusieurs systèmes d'unités, qui ne peuvent être entièrement absolus, cela est dû à l'état trop peu avancé de la Science, et ces systèmes, avec les progrès futurs, devront sans aucun doute disparaître, sinon pour les mesures pratiques, au moins au point de vue scientifique.

SUR L'HYDRATE TYPE DU SULFATE D'ALUMINE NEUTRE;

PAR M. P. MARGUERITE-DELACHARLONNY.

Généralement, on considère comme hydrate type du sulfate d'alumine l'hydrate

$$Al^2O^3, 3SO^3, 18HO;$$

c'est un corps, dit-on, plus ou moins hygroscopique, qui cristallise en paillettes nacrées de forme indéterminée.

De nos recherches, nous croyons pouvoir conclure que le véritable hydrate type a pour formule

$$Al^2O^3, 3SO^3, 16HO$$

et correspond à la composition centésimale:

Al^2O^3	16,28
SO^3	38,05
HO	45,67
	100,00

non seulement il n'attire pas l'humidité de l'air, mais il a une tendance marquée à l'efflorescence; on peut de plus l'obtenir en cristaux définis.

Au point de vue industriel, ces conclusions ont une certaine importance; on sait quels inconvénients présente un

sel hygroscopique; sa composition ne peut jamais être constante : de là des difficultés dans les transactions et dans l'emploi, par suite de la composition variable des produits.

Présenté jusqu'ici avec la composition et les propriétés admises, le sulfate d'alumine n'était entré qu'avec peine dans les usages industriels.

La formule

$$Al^2O^3, 3SO^3, 18HO$$

faisait conclure que l'on ne pouvait obtenir de produits manufacturés titrant plus de 15 pour 100 d'alumine et dans la pratique on n'arrivait jamais à ce titrage, surtout à cause de l'humidité contenue dans le sel, humidité qu'on regardait presque comme constitutive, le sel ayant la réputation d'être hygroscopique.

Quand il sera reconnu que l'hydrate du sulfate d'alumine pur correspond à 16HO et doit renfermer par suite au moins 16 pour 100 d'alumine, quand il sera admis qu'il doit non seulement ne pas attirer l'humidité de l'air, mais présenter les caractères des sels efflorescents, sa situation industrielle et commerciale sera complètement modifiée. En effet, la tendance à l'efflorescence étant aisée à reconnaître, les sels présentant ce caractère, ayant un toucher sec au lieu du toucher gras et onctueux des sels déliquescents, ce caractère sera un moyen simple de distinguer l'état de pureté des produits vendus, et ce caractère reconnu suffira pour qu'on en déduise la richesse à 16 pour 100 d'alumine.

Comme démonstration des faits que nous avançons, nous pensons qu'il suffira de signaler un certain nombre d'analyses de sulfates d'alumine hydratés purs, préparés par les méthodes les plus diverses et dans les circonstances les plus variées.

Nous citerons d'abord celle des cristaux définis qui se sont déposés dans une dissolution de sulfate d'alumine

préparé au moyen de la décomposition de l'alun d'ammoniaque par la chaleur.

Leur analyse a donné :

Al^2O^3	16,70
SO^3	38,10
HO	45,20
	100,00

Ces cristaux sont le premier échantillon de sulfate d'alumine tout à fait pur que nous ayons rencontré et le premier qui nous ait donné cette composition ; aussi avions-nous cru d'abord avoir affaire à un nouvel hydrate formé, grâce aux conditions spéciales dans lesquelles ces cristaux s'étaient produits ; ils avaient été obtenus par la lente exposition à l'air d'une dissolution saturée dans un flacon non bouché ; mais, par cristallisation rapide et confuse, nous avons eu un résultat analogue, soit la composition ci-jointe :

Al^2O^3	16,35
SO^3	37,87
HO	45,78
	100,00

Comme préparer du sulfate d'alumine pur en décomposant l'alun d'ammoniaque par la chaleur est un mode spécial de fabrication, nous avons cherché si du sulfate provenant de minerais alumineux donnerait des produits analogues.

En partant d'un sulfate très acide ayant pour composition :

Al^2O^3	13,59
SO^3	36,90
HO	49,45
Fe^2O^3	0,06
	100,00

nous avons eu par deux cristallisations, égouttage et séchage à l'air libre, un produit renfermant

Al^2O^3	16,66
SO^3	38,33
HO	45.01
	100,00

Enfin on obtient au moyen de l'alunite, par un traitement approprié, un sel renfermant

Al^2O^3	16,69
SO^3	37,56
HO	45,85
	100,00

Il est indispensable de noter que les échantillons précédents ont été préparés en concentrant à chaud la dissolution à 35° B. laissant cristalliser, puis égouttant sur du papier filtre et desséchant à l'air libre. Ces produits n'ont donc aucun rapport avec ceux obtenus industriellement par dessiccation artificielle, ce qui augmente la teneur en alumine : cette augmentation est accrue d'ailleurs par la formation d'une petite quantité de sulfates basiques. En effet, les produits ainsi traités sont non seulement neutralisés, mais renferment presque toujours une petite quantité du sulfate sesquibasique que nous avons précédemment signalé.

Si l'on opérait sur ces sulfates, il est certain que l'analyse donnerait des quantités d'eau inférieures même à la formule à 16HO.

Il est absolument indispensable de ne pas laisser la cristallisation se faire en masse, car le séchage est alors singulièrement difficile : il faut prendre des liqueurs assez peu concentrées pour que la cristallisation se fasse en petits cristaux distincts, faciles à égoutter et à sécher et qui n'emprisonnent pas d'eau dans leurs lamelles enchevêtrées.

Le sulfate d'alumine préparé avec l'alunite indique une quantité d'eau supérieure aux autres ; il a précisément été obtenu en masses un peu volumineuses, réduit en poudre et desséché à l'air libre ; aussi, ce mode de procéder donne-t-il un produit moins pur que la cristallisation en lamelles distinctes.

Enfin nous citerons comme comparaisson et dernier argument l'analyse du sulfate naturel rencontré par M. Boussingault au Rio-Saldana (Amérique méridionale), que ce maître a bien voulu nous signaler ; cette analyse vient corroborer énergiquement, par l'existence du produit naturel, le résultat de nos recherches de laboratoire.

« On le rencontre, dit M. Boussingault, sur des schistes de transition en efflorescences et en petits cristaux : 5^{gr} soumis à l'analyse contenaient 0,02 d'argile et 0,01 de chaux, ce qui réduit à 4,97 le poids du sulfate.

» Le sulfate de baryte obtenu pesait 5,57, d'où acide sulfurique 1,912 ; l'alumine obtenue par calcination pesait, déduction faite des matières étrangères, 0,80 ; l'eau a été évaluée par différence : résultat, 4,97 de sulfate d'alumine ont fourni :

SO^3	1,91
Al^2O^3	0,80
HO	2,76
	4,97

d'où pour 100

Al^2O^3	16,10
SO^3	38,43
HO	45,47
	100,00

Dans l'analyse publiée dans les *Annales de Chimie et de Physique,* il y a une erreur dans le calcul de l'acide sulfurique : on lit 1,81 au lieu de 1,91. »

Il résulte de l'ensemble de ces analyses que, sulfate

naturel ou sulfate artificiel, dès qu'on opère sur des produits purs, aucun ne donne une composition voisine même de la formule admise

$$Al^2O^3, 3SO^3, 18HO;$$

celle-ci demanderait comme composition centésimale

Al^2O^3	15,32
SO^3	34,03
HO	48,65
	100,00

Or aucune des analyses faites ne se rapproche de cette composition, mais elles s'identifient presque avec celle qui correspond à la formule

$$Al^2O^3, 3SO^3, 16HO.$$

Si maintenant nous comparons les analyses des produits purs rapportée à 100°, on a le tableau suivant :

	Sulfate d'alumine			Sulfate d'alumine correspondant à la formule $Al^2O^3, 3SO^3, 16HO$.
	cristallisé (1).	épuré (2).	naturel (3).	
Al^2O^3...	16,70	16,66	16,10	16,28
SO^3.....	38,10	38,33	38,43	38,05
HO	45,20	45,01	45,47	45,67
	100,00	100,00	100,00	100,00

Ces trois analyses accusent une quantité d'eau inférieure à celle que demanderait la formule ; ainsi ces produits purs non seulement ne prennent pas d'eau au contact de l'air, mais ont au contraire une tendance à en perdre, ce qui confirme le second point énoncé.

Enfin la forme cristalline a été déterminée par M. Pisani

(1) Préparé par la décomposition de l'alun d'ammoniaque par la chaleur.

(2) Préparé par les minerais alumineux.

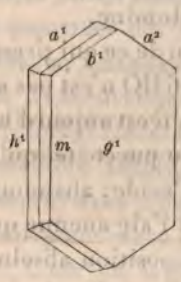
(3) Provenant de Rio Saldana (Amérique méridionale).

sur l'échantillon en cristaux définis obtenu au moyen de la décomposition de l'alun d'ammoniaque par la chaleur.

« En supposant que le cristal soit aplati suivant g^1, l'incidence de la face a^1 sur h^1 a été trouvée d'environ 133° 45′. Suivant h^1, on aperçoit au microscope polarisant deux axes optiques très écartés dont le plan est parallèle à h^1, bissectrice obtuse négative.

» On trouve pour l'écartement des axes dans l'huile $2HO = 114°$ environ : l'image est mauvaise, les cristaux sont rugueux, ainsi qu'il résulte toujours de cristallisations effectuées dans des liquides visqueux.

Fig. 1.



» On en conclut que le cristal est un prisme orthorhombique très fortement aplati suivant g^1 avec les faces mh^1a^1 à peine développées. »

L'origine de la formule et des propriétés précédemment attribuées à l'hydrate du sulfate d'alumine doit tenir à ce fait que les analyses ont été exécutées sur des produits impurs, analogues à ceux-ci :

Al^2O^3	14,69
SO^3	36,10
HO	48,60
Fe^2O^3	0,60
	100,00

Au premier abord, ce produit paraît se rapprocher de la composition demandée par la formule à 18 HO, mais on voit de suite qu'il renferme un excès d'eau, même par rapport à cette formule; il est d'ailleurs humide au toucher.

Il contient de plus une certaine quantité de sulfate ferrique. C'est là un fait général : tout sulfate d'alumine mêlé d'une petite proportion de ce sel est hygroscopique; cette propriété du sulfate ferrique se communique au corps avec lequel il est mélangé.

Le sulfate d'alumine renfermant un excès d'acide présente par le même motif la même propriété.

Aussi doit-on rapporter à la présence de l'un ou l'autre de ces deux corps le caractère d'hygroscopicité attribué jusqu'ici au sulfate d'alumine.

Comme confirmation de ce qui précède, nous dirons que le sulfate d'alumine à 16 HO n'est pas seulement un produit de laboratoire, mais qu'il est aujourd'hui obtenu industriellement, dans un état de pureté tel qu'il ne contient ni sulfate ferrique ni excès d'acide; abandonné dans des endroits humides, il ne prend à l'air aucune quantité d'eau et présente une fixité de composition absolue.

On peut, au moyen d'une dissolution de ce sulfate tout à fait neutre, obtenir des cristaux définis analogues à ceux préparés au moyen de la décomposition de l'alun d'ammoniaque par la chaleur. Cette condition de neutralité est obligatoire; car, en laissant dans les mêmes conditions une dissolution de sulfate acide, il ne se dépose que des cristaux confus; leur composition néanmoins correspond toujours à la formule à 16 HO.

NOTE SUR LES CRÉPUSCULES EXTRAORDINAIRES DE 1883-1884;

PAR MM. PERROTIN ET THOLLON.

Les singulières et magnifiques illuminations qui, à la fin de l'année 1883, se sont produites dans le ciel avant le lever et après le coucher du Soleil, ont vivement, et à juste titre, intéressé le monde savant. Elles ont été observées en Europe pendant les mois de novembre et décembre et se voyaient encore à la fin de janvier 1884. Dans les régions intertropicales, elles se sont montrées dès le mois de septembre et ont été accompagnées, en Afrique aussi bien qu'en Amérique, de phénomènes d'obscurcissement et de coloration du disque solaire. Les renseignements qui arrivent de toutes parts écartent d'une manière absolue l'idée que des effets aussi surprenants, observés dans presque toutes les régions du globe, puissent avoir pour cause les conditions météorologiques ordinaires. C'est un fait certainement exceptionnel, qu'il importe d'étudier avec soin. M. Dumas, qui a plusieurs fois observé à Cannes ces splendides illuminations, nous a engagés à réunir tous les documents que nous pourrions nous procurer sur ce sujet et à en publier le résumé. C'est ce que nous allons faire dans cet Article.

Les nombreuses descriptions que nous avons lues diffèrent entre elles et avec nos propres observations par quelques détails; mais toutes s'accordent à représenter le phénomène comme la lueur d'un immense incendie dessinant à l'horizon un vaste segment mal délimité et semblant avoir pour centre le Soleil. A la fin de décembre et au commencement de janvier, le même phénomène s'est reproduit avec une intensité moindre, mais avec des colorations tout à fait caractéristiques. Vers le centre et près

de l'horizon, la teinte était d'un vert pâle bien accentué; plus loin c'était le jaune, puis le rouge; et le rouge lui-même se fondait en une douce teinte violette qui s'étendait jusqu'au zénith. A Nice, dont la latitude est de 44°, les lueurs de ces crépuscules ne disparaissaient qu'une heure et demie après le coucher du Soleil. Par un calcul très simple, on en déduit que les parties de l'atmosphère d'où venaient ces rayons étaient à 50^{km} de hauteur à peu près, sans avoir égard à la réfraction.

Dans cette description, nous nous bornons à donner ce qui nous a paru représenter le caractère général du phénomène. On comprend que des conditions atmosphériques locales aient pu en modifier l'aspect et offrir des particularités, intéressantes sans doute, mais dont on ne saurait tenir compte sans s'exposer à se perdre dans les détails.

Avant d'aller plus loin, il importe d'écarter certaines hypothèses qui ont été émises dès l'apparition de ces merveilleux crépuscules. On a d'abord pensé à une aurore boréale. Nul aujourd'hui, croyons-nous, n'admet cette explication. Quelques-uns ont prétendu que c'était une simple exagération des crépuscules ordinaires produite par un état hygrométrique particulier de l'air. Mais il faudrait pour cela que les mêmes conditions météorologiques existassent en même temps dans toutes les régions du globe, ce qui n'est pas admissible. Il faudrait, en outre, supposer que l'eau, à l'état vésiculaire, pût exister à une hauteur de 50^{km}. On a encore assimilé ces crépuscules aux halos que les aiguilles de glace en suspension dans l'air produisent souvent autour du Soleil et de la Lune. Les dimensions de l'arc et la distribution des teintes contredisent formellement cette théorie. M. Piazzi Smith a fait une dissertation du plus grand intérêt sur les absorptions qui se produisent dans notre atmosphère, suivant qu'elle contient peu ou beaucoup de vapeur d'eau. Il démontre que, selon le cas, la lumière blanche qui la traverse peut

devenir rouge, verte ou bleue. Cette théorie expliquerait peut-être la coloration du Soleil observée sous les tropiques, mais elle ne suffit pas à elle seule à donner la raison des crépuscules observés. Le savant astronome reconnaît lui-même qu'il doit y avoir dans les régions supérieures de l'atmosphère de légers nuages qui diffusent la lumière, colorée par son passage à travers les couches d'air. Il ne semble guère permis de douter aujourd'hui que les phénomènes observés aient pour cause des nappes immenses de poussières, d'une extrême ténuité, qui restent en suspension dans les plus hautes régions de notre atmosphère. M. Ranyard, dans un article fort intéressant publié dans le *Knowledge* du 7 décembre 1883, affirme qu'à un certain état de division la matière solide peut rester des mois et même des années sans tomber. Nos observations de décembre et janvier, qui nous ont montré d'une manière si nette l'ordre dans lequel se succédaient les teintes (le rouge à l'extérieur), nous ont fait penser que le brillant phénomène pourrait être un effet de diffraction analogue et peut-être identique à celui des couronnes.

L'existence de ces poussières étant admise, il reste à en rechercher l'origine terrestre ou cosmique. Dans l'un ou l'autre cas, la manière dont elles se sont distribuées dans toute notre atmosphère présente un intérêt vraiment exceptionnel. Mais, pour traiter cette question avec le soin qu'elle mérite, il est indispensable de connaître, dans ses détails les plus précis, la plus violente convulsion géologique qui se soit produite sur notre globe depuis les temps historiques: nous voulons parler de l'éruption volcanique du détroit de la Sonde. Cela est d'autant plus nécessaire que toutes les colorations et illuminations extraordinaires, observées dans les différentes parties du monde, ont suivi l'éruption du Krakatoa.

Le récit le plus complet et le plus précis de cette éruption gigantesque a été donné par M. Van Sandick. M. Van

Sandick était à bord du *Gouverneur-Général-Loudun*, capitaine Lindeman, les 26 et 27 août, dans la baie de Lampong, sur la rade de Telokbetoëng, à environ 30 milles et au nord du Krakatoa. Le récit a paru dans la *Nature française* du 29 décembre dernier. Nous en extrayons les passages suivants :

..... Le 27 août, vers $6^h 30^m$ du matin, apparut une lame gigantesque, de hauteur prodigieuse, qui s'avançait avec une force et une vitesse extraordinaires. Aussitôt le *Loudun* tourne sur lui-même et gouverne de façon à faire face au danger terrible qui le menace; mais la vague immense, semblable à une montagne, prend le navire par l'avant, le soulève dans les airs avec la rapidité de l'éclair, passe et se précipite sur la côte. Trois autres lames, presque aussi fortes que la première, surviennent à leur tour, enlèvent le steamer qui fuit à toute vapeur et le laissent intact. Pendant ce temps, l'eau inonde la plage, le phare tombe, les maisons sont arrachées de leurs fondements, le *Barouw* passe par-dessus le môle, par-dessus les arbres de coco, et va se briser à 3^{km} dans les terres.....

A 8^h, l'obscurité est considérable et s'accroît d'instant en instant; mais, à 10^h du matin, les ténèbres sont tellement épaisses, tellement compactes, que l'on ne voit pas un objet blanc à quelque distance qu'on le place des yeux. Et pourtant le Soleil est près du zénith! La nuit, ou plutôt l'absence complète de lumière s'étend assez loin, puisque, même à l'horizon, on n'observe pas la moindre trace de lumière diffuse. Cette nuit polaire a duré dix-huit heures! .....

..... La pluie de cendres s'était changée en une boue compacte et épaisse, qui finissait par couvrir le pont sur une épaisseur de près de $0^m,60$. Cette boue fétide pénétrait partout et était particulièrement gênante pour l'équipage du bord : yeux, oreilles, nez, étaient littéralement bouchés par cette matière désagréable qui rendait toute respiration presque impossible. Comme variation, la pierre ponce tombait fréquemment, et, avec les cendres répandues dans l'air, obstruait les voies respiratoires. L'atmosphère en même temps était fortement imprégnée d'acide sulfureux. Les passagers avaient de violents bourdonnements dans les oreilles, quelques-uns étaient près de suffoquer et toutes les poitrines étaient lourdement oppressées. Une somnolence étrange, stupéfiante, contribuait encore à rendre la situation plus horrible,

plus épouvantable. En même temps la boussole avait des déviations folles qui échappaient à toutes les règles, et néanmoins le baromètre était haut, la pression normale! Mais ce n'était que le commencement des misères que devaient endurer les passagers et l'équipage!

A partir de 11^h du matin, quand la nuit noire eut tout envahi, le *Loudun* fut soumis à une suite non interrompue de tremblements de mer, sorte de remous terribles qui jetaient le navire tantôt sur un flanc, tantôt sur l'autre. Pendant ce temps les éclairs traversaient les ténèbres à court intervalle : sept fois la foudre s'abattit sur le mât et chaque fois suivit le fil conducteur du paratonnerre, par-dessus le vaisseau, pour se perdre dans les abîmes de la mer, en faisant entendre un crépitement satanique.....

Le 28 au matin, vers 4^h, la pluie de pierre ponce durait encore; mais, avec le jour, le steamer pourra quitter cette baie de malheur..... De tous côtés l'onde est couverte de pierre ponce, et l'entrée de la baie de Lampong est fermée par des îles qui s'élèvent à 3^m au-dessus des eaux. Il n'y a qu'un moyen de sortir de là, c'est de pénétrer à toute vapeur à travers les îles de ponce..... Bientôt le *Loudun* est en vue de l'île de Krakatoa. Ce que l'on voit n'est plus que le quart de l'île, et la partie engloutie a été comme déchirée, sur une étendue de 25^{kmq}.....

La région de destruction complète est à peu près un cercle qui a pour centre le volcan de Krakatoa, et pour rayon une ligne de 90^{km} au plus. Les parties voisines de la mer, sur les côtes de Java et de Sumatra, qui donnent sur le détroit de la Sonde, ont été rasées par ces vagues gigantesques, hautes de 35^m, qui se sont précipitées au milieu des terres jusqu'à une distance de 1 à 10^{km} du rivage.

Les vagues énormes qui ont produit cet effroyable cataclysme ont perdu de leur force dès qu'elles se sont éloignées de leur centre d'action. C'est ainsi que le terrible raz de mer du 27 août, qui a tout détruit à 6^h30^m du matin, à Telokbetoëng et à Anjer, n'a présenté son maximum qu'à 1^h30^m après midi, à Tandjong-Priok, port voisin de Batavia. L'onde a dû parcourir 180^{km} en sept heures, soit 7^m en moyenne par seconde. A Padang, distant du volcan de 700^{km}, l'effet de la marée n'a eu lieu qu'à 3^h20^m de l'après-midi; soit une vitesse de 22^m par seconde. A Tandjong-Priok, la différence entre la haute et la basse marée a été de $1^m,70$, et à Padang, de $1^m,74$.....

..... Toute l'île de Java a entendu les détonations souterraines du volcan. Dans l'île de Bali, à 1100^{km} de Krakatoa, les popula-

tions ont été effrayées par ce bruit qui ressemblait à celui de plusieurs batteries d'artillerie..... Les 26 et 27, sur les côtes de l'Atjeh, les détonations souterraines avaient une telle ressemblance avec un combat d'infanterie accompagné d'artillerie, que les commandants des postes militaires ont cru qu'un poste voisin était attaqué par les Atchinois à coups de fusil et que les Hollandais répondaient avec le canon. Aussi, à Kotta-Radja, située à 1300^{km} de Krakatoa, le commandant militaire met en mouvement une forte colonne pour secourir les postes attaqués, tant l'illusion d'un combat est complète. Tout près de là, un navire de l'État en station n'a pas observé les détonations, que l'on distinguait si nettement sur la terre ferme. C'est ainsi qu'à bord du *Loudun*, qui était dans le voisinage du volcan, pendant les deux jours néfastes, M. Van Sandick n'a noté aucune détonation. On en peut conclure que le bruit des détonations est particulier à la terre ferme, et qu'en mer il n'a pas été entendu.

Dans l'île Célèbes, à 1400^{km}, dans l'île de Bornéo, à 940^{km}, à Saïgon, à 1760^{km} du volcan, les détonations sont très fortes. Il paraîtrait qu'à Manille, capitale des Philippines, les mêmes bruits se sont fait entendre.

A ces faits il convient d'ajouter les suivants, qui complètent l'idée qu'on doit se faire de l'éruption.

Le 28 août 1883, dit le capitaine William, de la barque *Arabella*, il tomba quelque chose qui ressemblait à du sable. Ce phénomène continua toute la journée, ainsi que tout le lendemain. Je pris un peu de cette poudre. Le 28 à midi notre latitude était 5°37′ sud, et notre longitude 88°58′ est. Nous étions à 970 milles de Java. Cette pluie aurait-elle quelque relation avec l'éruption dans ce pays?

D'autre part, à la date du 29 octobre, M. A.-P. Henseman, procureur général de l'Australie occidentale, écrit que le capitaine d'un vaisseau envoyé pour étudier la côte nord-ouest de l'Australie rapporte que, au moment de l'éruption du détroit de la Sonde, le pont fut couvert d'environ 0^{m},01 de poussière.

M. Henseman ajoute :

Nous avons, depuis quelques semaines, des couchers du Soleil remarquables. Après le coucher, une lueur commence au-dessus

de l'horizon; elle est d'un beau rose et elle continue pendant près d'une heure, descendant vers l'horizon et devenant plus foncée. Ceci ne s'est jamais vu auparavant, et tout le monde en a beaucoup parlé. On croit que ces phénomènes sont le résultat de la présence dans l'atmosphère de poussière volcanique.

Voici maintenant, d'autre part, le résumé des observations de crépuscules colorés qui ont été vus dans les divers points du globe depuis l'éruption, et que l'on ne peut s'empêcher de rapprocher de cet événement géologique.

Le 28 on observait aux îles Seychelles des levers et des couchers de Soleil colorés, qui n'avaient pas été vus antérieurement.

Le Dr Meldrum les attribue au passage de la lumière à travers la poussière volcanique.

Les 30 et 31, à Maranham, sur les côtes du Brésil, le Soleil était obscurci jusqu'à 7^h du matin.

Une Lettre écrite à M. Hamilton, de Londres, par son frère, qui habite Yokohama, annonce que le Soleil y fut obscurci deux jours après l'éruption du Krakatoa.

La distance à laquelle Yokohama se trouve du Krakatoa donne une importance toute particulière à ce récit, que nous transcrivons textuellement :

> Le tremblement de terre de la Sonde a dû être terrible. Quelque incroyable que cela paraisse, le Soleil, deux jours après, fut complètement obscurci, et quand il reparut il fut d'un rouge de sang, tandis que, de temps en temps, des jets de ce qui ressemblait à de la fumée passèrent sur le disque pendant deux jours. On croit que de la fumée et des cendres volcaniques chassées par une mousson en sont la cause.

On pourrait peut-être demander plus de précision en ce qui concerne les dates, mais le fait lui-même n'en est pas moins certain. Il est d'ailleurs corroboré par le témoignage du professeur Jacques Main Dixon, qui écrit de Tokio, à la date du 3 octobre, la relation d'un voyage à l'intérieur du Japon :

Pendant deux ou trois jours, à la fin du mois d'août, un beau temps sec nous favorisa; mais le Soleil fut couleur de cuivre et sembla avoir perdu son brillant. A notre arrivée à Nikko, on vint nous demander si une catastrophe allait avoir lieu, parce que, disait-on, l'apparence du Soleil le présageait. Nous rîmes de ces craintes et assurâmes que rien n'aurait lieu..... L'épouvantable explosion du Krakatoa eut lieu le 26 août, et il semble à peu près certain que la mousson emporta à 3000 milles la poussière volcanique, et que cette poussière fut celle qui obscurcit le ciel.

Le 1er septembre, le Soleil est obscurci sur la côte d'Or (Afrique), à ce point qu'un Anglais, au dire de M. Lockyer, prit le Soleil pour la Lune.

Le même jour on observe au Vénézuéla un Soleil vert bleuâtre, et un Soleil bleu à Trinidad. Le 2 et le 3, le Soleil paraît vert à Panama. Le 5, on observe des levers et couchers extraordinaires aux îles Sandwich. Dans l'île Ceylan, à partir du 8 septembre, le Soleil se montre tantôt bleu, tantôt vert, et il ne fait vraiment jour qu'une heure après son lever.

Le professeur Mitchie Smith, de Madras, dont les appareils ont indiqué, dès le 31 août, un état électrique de l'air tout à fait extraordinaire, a vu, du 8 au 14 septembre, le Soleil d'un beau vert à son lever et à son coucher; le 22, il lui apparut vert d'or.

Le 10 septembre, à 4^{h} du soir, à Ongole (Hindoustan), M. Manly, principal du collège, a vu le Soleil successivement bleu pâle, vert jaune, rouge foncé; cette dernière couleur persista plus d'une heure après le coucher.

Le 20 septembre, des crépuscules rouges anormaux étaient observés au cap de Bonne-Espérance, et l'on écrit de Port-Élisabeth (sud de l'Afrique) que le ciel était en feu chaque soir jusqu'au 20 octobre.

Le Dr Meldrum, déjà cité, dans un Rapport sur le temps qu'il a fait dans l'île Maurice en octobre, écrit:

Nous avons tous les jours des teintes dans le ciel plus pronon-

cées et plus prolongées que d'ordinaire. Elles durent environ 1^h15^m.

M. Tood a adressé au *Symons's Monthly Meteorological Magazine* la relation des couchers de Soleil qu'il a observés à Port-Adélaïde (Australie méridionale). Ces couchers de Soleil ressemblent tellement à ceux observés en Europe que nous citons textuellement :

Chaque belle soirée d'octobre et pendant la dernière quinzaine de septembre, un phénomène remarquable apparut dans le ciel, à l'ouest.

Peu de temps après le coucher du Soleil, une lueur rouge se montrait à une altitude de 5o°, très faible d'abord, mais, à mesure que l'éclat autour de l'horizon diminuait avec le Soleil baissant, elle s'étendait dans la direction de la Terre et devenait en même temps plus brillante, jusqu'à ce qu'une belle lumière s'emparât du ciel à l'ouest, déployant toutes les nuances entre un rose délicat et un rouge foncé. Cela faisait un spectacle ravissant. Ensuite, la partie supérieure se fanait peu à peu, et la lumière n'atteignait bientôt que le septième ou huitième degré au-dessus de l'horizon. C'est alors qu'elle était le plus brillante.

Quelquefois, un éclat secondaire venait après le précédent à environ 5o° au-dessus de l'horizon et descendait vers la Terre en illuminant de nouveau le ciel. Les couleurs du second phénomène étaient plus délicates, et à 8^h aucune trace n'en était visible. On signale le phénomène sur toute la partie sud-est de notre continent, de Port-Augusta (lat. 32°S.) à Melbourne.

Les levers et couchers de Soleil extraordinaires ont fait leur apparition en Europe dans le courant du mois de novembre. Ils ont été vus le 20 à Constantinople. Les récits les plus nombreux et les plus détaillés ont paru dans les journaux anglais, la *Nature* entre autres, dans lesquels nous avons puisé la plupart de nos renseignements. Tous s'accordent à reconnaître que, par leur intensité comme par leur durée, ces phénomènes présentent des caractères exceptionnels qui ne permettent pas de les confondre avec les crépuscules que l'on observe souvent.

Nous retrouvons dans la plupart de ces récits les particularités que nous avons nous-mêmes constatées à Nice, et qui nous ont apparu très nettement, surtout le 1er décembre. Ce jour-là, quelques minutes après le coucher du Soleil, le ciel, tout à fait dépourvu de nuages, fut éclairé par une lueur rouge, de forme à peu près circulaire, ayant pour centre le Soleil et s'élevant à 40° à peu près au-dessus de l'horizon. A mesure que cette lueur descendait vers le couchant, elle devenait plus intense et disparaissait trois quarts d'heure après par une ligne nettement limitée. Au même moment, une nouvelle illumination rouge se formait dans le ciel, à la place même où l'autre avait pris naissance, pour disparaître à son tour, une heure et demie après le coucher du Soleil. On aurait dit deux surfaces réfléchissantes placées à des hauteurs différentes dans l'atmosphère et sur lesquelles les rayons du Soleil venaient tomber successivement.

Plusieurs fois, les jours suivants, en décembre et janvier, nous avons vu des crépuscules analogues, mais en général moins intenses et souvent de plus courte durée. Les derniers se sont présentés sous forme de vastes couronnes colorées en rouge, jaune et vert, le rouge à l'extérieur.

Plusieurs observateurs, entre autres M. Bozward à Worcester, en Angleterre, ont noté cette circonstance. Plusieurs aussi ont signalé les lueurs secondaires remarquées par M. Todd en Australie et qui ont été surtout très apparentes pour nous le 1er décembre.

M. Helmholz, qui a observé les crépuscules colorés les 28, 29 et 30 novembre à Berlin, a vu quelque chose d'analogue. Il écrit à ce sujet à la *Nature* du 6 décembre :

> Il sera peut être intéressant pour vos lecteurs d'apprendre que le phénomène appelé *Cloud-Glow* dans vos derniers numéros a attiré notre attention ici à Berlin pendant les soirées des 28, 29 et 30 décembre.

D'après ce que j'ai vu, les détails sont tels que votre correspondant les a donnés : un coucher du Soleil verdâtre à $3^h 5o^m$; un ciel extraordinairement rouge avec des éclats qui s'élancent du sud-ouest. Un intéressant phénomène physiologique que nous appelons *Contrast Farben* y était bien reproduit par certains nuages au delà de la portée de la lumière solaire directe ; ils étaient d'un vert foncé sur un ciel rouge.

A $4^h 3o^m$, les rues étaient illuminées par une étrange lumière pâle, qui nous semblait avoir traversé un verre jaune. La nuit tombait et les étoiles devenaient visibles. Mais à 5^h le ciel était de nouveau coloré en rose ou rouge. Des personnes qui s'étaient trompées sur sa direction prenaient cette lueur pour une aurore boréale, d'autres pensaient qu'un grand incendie avait éclaté. Si on pouvait négliger la réfraction, la matière (quelle qu'elle soit), ainsi illuminée par le Soleil une heure après le coucher et à 45° au-dessus de l'horizon, aurait sans doute une hauteur de 40 milles. A 6^h, tout était fini. La première soirée, l'éclat était plus étrange, parce que la partie inférieure du ciel à l'ouest était couverte par un grand nuage, cumulus noir. Sous tous les autres rapports, les trois soirées se ressemblaient dans tous leurs détails.

Nos observations du 1er décembre nous ont fait estimer la hauteur des dernières couches de la matière réfléchissante à environ $5o^{km}$. Suivant M. Douglas Archibald (*Nature anglaise*, 20 décembre), elle serait de 13 milles.

En résumé, les 26 et 27 août 1883, il se produit dans le détroit de la Sonde (longitude 102°30′, latitude sud 6°40′) une éruption formidable qui détruit tout sur un rayon de $9o^{km}$. La pierre ponce est lancée à Télokbetoëng, à $6o^{km}$ de distance, et, le 28, la poussière tombe en abondance sur deux bateaux placés à l'ouest et au sud-est, en des points distants de Krakatoa de $18oo^{km}$. Deux jours après, le Soleil est obscurci au Japon à 35° de latitude nord.

A peine la vague monstre dont parle M. Van Sandick a-t-elle atteint les Seychelles, que l'on y signale des levers et des couchers de Soleil extraordinaires, que l'on retrouve au Brésil les 30 et 31 août, au Vénézuéla, à Panama, les 1er et 2 septembre, en deçà, sur la côte d'Or

(Afrique) à la même date, et qui atteignent les îles Sandwich le 5 septembre, marchant de l'est à l'ouest avec une vitesse qui paraît prodigieuse. Ces phénomènes, prenant de plus en plus d'extension, se voient ensuite simultanément en Australie, dans l'Indoustan et dans le sud de l'Afrique, en septembre et en octobre ; ils apparaissent en Europe au mois de novembre. Quel rapport ont-ils avec l'éruption elle-même? C'est ce que l'on ne peut dire avec une absolue certitude : ils ont présenté partout les mêmes caractères. A cet égard, la concordance des récits faits par les observateurs placés en des points de la Terre les plus éloignés est frappante. •

Ils semblent rayonner de l'océan Indien. Ils ont été sûrement produits par des poussières qui se sont trouvées en quantité extraordinaire dans les parties élevées de l'atmosphère. On ne les a pas vus avant l'éruption de Krakatoa. La vitesse avec laquelle ils se sont propagés tout d'abord, de l'est à l'ouest, paraît inexplicable, dans l'ignorance où nous sommes du régime des vents dans les hautes régions de l'atmosphère.

Mais, d'autre part, la rapidité avec laquelle les poussières du détroit de la Sonde ont marché vers le nord, pour parcourir en deux jours 40° de latitude pour arriver au Japon, n'est pas moins surprenante; elle est pourtant réelle, et ce sont bien les poussières de Krakatoa qui ont produit l'obscurcissement du Soleil au Japon deux jours après l'éruption, à moins d'admettre entre les deux phénomènes une coïncidence tout à fait improbable. Les analyses des poussières de l'air permettront sans doute dans l'avenir de trancher la question.

En attendant, il n'est pas sans intérêt de faire remarquer que les crépuscules colorés de 1883 ne sont pas sans précédents.

En 1831 on observait des phénomènes de même nature dans toute l'Europe, particulièrement les 24, 25, 26 sep-

tembre (¹). Or, peu de jours auparavant, une éruption volcanique avait eu lieu à la Barbade, et nous lisons à ce sujet dans le tome XII des OEuvres d'Arago :

La Barbade, 10 et 11 août 1831.

Il y eut pendant un ouragan extrêmement violent plusieurs secousses accompagnées d'effets électriques. Il se produisit en même temps une éruption volcanique. On évalue à 3000 le nombre des individus qui ont péri sous les décombres.

A la suite de cette éruption et le 11 août, le Soleil avait présenté aux îles Bermudes des colorations bleues extraordinaires.

D'autre part, dans la *Nature* anglaise du 27 décembre, dans une lettre qu'il écrit à M. Lockyer, M. Edward Whymper raconte ce qui suit :

Le 3 juillet 1880, nous campâmes sur le flanc occidental du mont Chimborazo (Amérique du Sud), à 15800 pieds au-dessus du niveau de la mer. La matinée fut belle et on n'aperçut aucun brouillard. Avant le lever du Soleil on vit se dessiner au nord le grand pic d'Illiniza et, à 20 milles à l'est de ce pic, le cône supérieur du Cotopaxi, dont — fait assez rare, — il ne sortait aucune fumée. Ce fut même la seule fois pendant notre voyage que nous le vîmes sans fumée. L'autre montagne n'était entourée d'aucun nuage. Le Cotopaxi, qui est à 45 milles au sud de l'Équateur, était alors à environ 65 milles de nous.

Nous quittâmes notre bivouac de très bonne heure, et à quelques centaines de pieds plus haut nous vîmes le commencement d'une éruption du Cotopaxi. Notre altitude était alors de 16000 pieds A 5^h45^m, une colonne de fumée noire et frisée s'élança du cratère dans une direction perpendiculaire avec une telle vitesse, qu'en moins d'une minute elle eut atteint une hauteur de 20000 pieds au-dessus de son point de départ.

Une ascension du Cotopaxi m'avait démontré que cette montagne s'élève à 19600 pieds. De notre position, nous pûmes voir les 10000 derniers pieds, et j'estime que la hauteur de la colonne

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1884, 21 janvier. Note de M. Angot.

M. Piazzi Smith semble partager cette opinion. L'étude attentive des poussières que l'on va sans doute recueillir partout dans les eaux de pluie et de neige tranchera la question d'une manière décisive, il faut l'espérer. Les observations faites récemment à Madrid par MM. W. Beyrinck et J. Van Dam, et en Hollande par M. J. Mac Pherson, confirment la théorie volcanique. Malheureusement l'étude faite par Nordenskiöld sur des neiges recueillies en Norwège semble la contredire. Il convient donc, pour se prononcer définitivement, d'attendre les résultats que donneront les recherches ultérieures.

Nous ne saurions mieux faire, en terminant cet article, que d'exposer la théorie de M. Piazzi Smith, pour expliquer les colorations crépusculaires, théorie qui ne s'applique pas seulement aux phénomènes récents, mais à tous les phénomènes de ce genre. Le savant astronome fait remarquer qu'en observant au spectroscope le Soleil couchant, toute la partie violette du spectre et une grande partie du bleu sont absorbées d'une manière générale. C'est là un effet de l'air traversé sous une très grande épaisseur par les rayons solaires. Indépendamment de cette absorption générale, les couches d'air produisent encore une absorption sélective qui dépend surtout de leur état hygrométrique. Supposons que, après son coucher, le Soleil éclaire un écran de nuages de nature quelconque suffisamment élevés au-dessus de l'horizon ; si l'air est parfaitement sec, il est presque entièrement transparent pour la lumière rouge, qui devient alors dominante : l'écran s'illuminera donc en rouge. Si, au contraire, l'air est saturé de vapeur d'eau, le rouge est absorbé en grande abondance, ainsi qu'une partie du jaune, et les rayons qui passent (rouge, jaune et vert) forment une sorte de teinte neutre, plus ou moins affaiblie.

Nous avons plusieurs fois vérifié cette théorie. Le 27 janvier notamment, après avoir constaté avec le grand

spectroscope installé au mont Gros que les raies de la vapeur d'eau étaient exceptionnellement faibles, nous avons été témoins le soir d'un beau coucher de Soleil où les phénomènes crépusculaires se sont reproduits tels que nous les avons vus au commencement de décembre, mais avec une intensité un peu moindre et des nuances plus délicates. Il serait donc fort à désirer que la spectroscopie météorologique, si bien inaugurée par M. Piazzi Smith, entrât dans la pratique et eût une part digne d'elle parmi nos meilleurs moyens d'observation.

SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE GÉNÉRALE DE SYNTHÈSE DES COMBINAISONS AROMATIQUES;

PAR MM. C. FRIEDEL ET J.-M. CRAFTS.

PREMIER MÉMOIRE.

INTRODUCTION.

Dans un Travail que nous avons entrepris ensemble, nous avons été conduits à étudier l'action de l'aluminium en limaille ou en feuilles minces sur divers chlorures organiques.

Nous avions voulu, pour transformer un chlorure organique en iodure, nous servir de la méthode de M. Gustavson (1). On sait que cette méthode consiste à mettre le chlorure en contact avec l'iodure d'aluminium. Nous avons essayé de la modifier en plaçant le chlorure en présence de l'aluminium et de l'iode en quantités convenables pour former l'iodure d'aluminium.

Dans ces conditions, il se produit une réaction extrêmement vive, qui ne fournit pas l'iodure organique cher-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XXI, p. 412; 1874.

ché; nous avons reconnu bientôt qu'une très petite quantité d'iode, ajoutée au mélange d'aluminium et de chlorure, suffit pour la déterminer, et qu'elle se fait avec un abondant dégagement d'acide chlorhydrique (1).

L'iode peut aussi être entièrement supprimé; seulement, dans ce cas, la réaction ne se produit pas à froid. Même en chauffant le chlorure organique additionné d'aluminium, on n'obtient tout d'abord qu'une réaction fort lente; peu à peu celle-ci s'accélère, et cela jusqu'au point de devenir tumultueuse et de ne pouvoir parfois être régularisée, même par le refroidissement du vase.

Soit avec l'aide de l'iode, soit sans l'intervention de cet agent, la réaction se produit avec un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Pour le chlorure d'amyle sur lequel nous avons opéré principalement, dans nos premières expériences, ce dégagement est accompagné de la formation de nombreux hydrocarbures, dont les uns sont gazeux, et dont les autres, liquides, bouillent à des températures variables et très élevées pour une partie d'entre eux. Il se produit en même temps du chlorure d'aluminium, et la réaction est d'autant plus active que celui-ci s'est formé, aux dépens du chlorure organique, en proportion plus considérable.

---

(1) Cette circonstance suffit pour distinguer la réaction que nous étudions de celles dont la connaissance est due à MM. Gladstone et Tribe. Ces savants distingués ont fait voir qu'il y a décomposition de l'eau et de l'alcool avec dégagement d'hydrogène, lorsqu'on met ces corps en contact avec l'aluminium et avec de l'iode. Il se produit en même temps des composés aluminiques qui renferment à la fois de l'iode et de l'oxygène ou de l'oxéthyle et qui appartiennent au type $Al^2(OH)^3I^3$. L'éther lui-même est décomposé en donnant de l'iodure d'éthyle et de l'iodo-éthylate d'aluminium

$$Al^2(C^2H^5O)^3I^3.$$

Nous citons ces curieuses réactions, non comme analogues à celles que nous avons étudiées, mais comme réalisées à l'aide des mêmes agents (Gladstone et Tribe, *Journal of the chemical Society*, septembre 1875, février et octobre 1876).

Cette dernière remarque nous a engagés à rechercher si la réaction principale, au lieu d'être due au métal, comme nous l'avions supposé d'abord, ne devait pas être, en réalité, attribuée au chlorure métallique.

Il a été facile de nous assurer qu'il en est bien ainsi. Nous avons ajouté à du chlorure d'amyle de petites quantités de chlorure d'aluminium anhydre et nous avons vu aussitôt se produire à froid un vif dégagement gazeux. Le gaz qui se dégage est formé d'acide chlorhydrique mélangé à des hydrocarbures gazeux non absorbables par le brome.

Au sein du chlorure d'amyle, dans lequel les premières portions du chlorure d'aluminium s'étaient d'abord dissoutes, on voit se former des gouttes, puis une couche d'un liquide brunâtre plus dense. La réaction semble se passer principalement au contact des deux liquides. Nous avions d'ailleurs remarqué que, dans l'action de l'aluminium, il se produit un liquide brun tout pareil.

Lorsque la réaction s'est continuée assez longtemps, aidée à la fin, pour la compléter, d'une douce chaleur, on peut recueillir d'une part une quantité d'acide chlorhydrique, qui renferme la plus grande partie du chlore contenue primitivement dans le chlorure d'amyle employé, et de l'autre, une série d'hydrocarbures, les uns gazeux, les autres liquides et bouillant à des températures variables allant jusqu'au-dessus de celle de l'ébullition du mercure. Le résidu renferme du chlorure d'aluminium qui peut être sublimé en lamelles hexagonales ou en croûtes cristallines lorsqu'on chauffe le vase assez longtemps en le faisant traverser par un courant d'un gaz inerte.

Dans une expérience faite avec 50^{gr} de chlorure d'amyle et 10^{gr} de chlorure d'aluminium, nous avons recueilli $12^{gr},5$ d'acide chlorhydrique, en faisant passer les gaz dans un flacon laveur renfermant de l'eau. Les hydrocarbures liquides dont le poids était de $26^{gr},5$ renfermaient 9 pour 100 de chlore, c'est-à-dire, $2^{gr},5$ d'acide chlorhydrique

en tout 15^{gr}. Le chlorure d'amyle employé pouvait fournir 17^{gr} d'acide chlorhydrique.

Nous n'avons pas encore fait l'étude complète des produits hydrocarbonés qui se forment dans cette réaction. Nous réservons cette étude pour un Mémoire ultérieur, où elle sera accompagnée de celle des produits qui prennent naissance par l'action du chlorure d'aluminium sur divers hydrocarbures. Nous avons constaté seulement que les carbures gazeux appartiennent à la série des hydrures saturés C^nH^{2n+1}; les gaz, en traversant le brome, ne fournissent que des quantités négligeables de produits bromés. Les termes bouillant plus haut sont plus pauvres en hydrogène. Un produit bouillant de 245-260°, et ne renfermant qu'une trace de chlore, a donné à l'analyse :

	gr
Matière.....	0,211
Acide carbonique.....	0,674
Eau.....	0,2419

soit, en centièmes,

		$n(C^4H^7)$.	$n(C^5H^8)$.
C....	87,11	87,27	88,24
H....	12,73	12,72	11,76

Des faits précédents nous pouvons conclure que certains chlorures organiques sont attaqués par le chlorure d'aluminium avec dégagement d'acide chlorhydrique; cette attaque est accompagnée d'une dislocation complète du radical hydrocarburé : le chlorure d'amyle ne se scinde pas simplement en acide chlorhydrique et amylène, ce dernier fournissant ensuite des carbures supérieurs par polymérisation; il semble plutôt que deux molécules de chlorure d'amyle interviennent pour fournir l'une le chlore et l'autre l'hydrogène.

Cette observation et la complication évidente des produits formés aux dépens du chlorure d'amyle nous ont dé-

cidés à laisser de côté, pour le moment, l'étude de ces produits et à tenter une réaction pouvant donner des résultats plus simples et d'une application plus facile. Nous avons pensé qu'en mettant le chlorure organique en présence d'un hydrocarbure et en faisant réagir sur leur mélange le chlorure d'aluminium, le premier fournissant le chlore, le deuxième l'hydrogène, nous pourrions obtenir un hydrocarbure résultant de la combinaison des deux résidus. On possédait, en effet, des exemples de réactions de cet ordre, réalisées par M. Zincke à l'aide de la poudre de zinc par un mécanisme inexpliqué, mais néanmoins fécond (1).

Nous avons trouvé, en effet, en nous plaçant dans ces conditions, des faits qui nous ont conduits à une méthode générale de synthèse des hydrocarbures de la série aromatique.

En cherchant à interpréter les réactions produites, nous pensons avoir trouvé en même temps l'explication de celle due à M. Zincke et d'autres réactions que M. Gustavson a fait connaître depuis et qui consistent dans la substitution plus facile et plus complète du chlore et du brome dans les hydrocarbures lorsqu'on fait agir ces métalloïdes sur eux, en présence du chlorure ou du bromure d'aluminium.

Nous avons trouvé, en outre, des réactions d'un ordre tout différent, se rattachant cependant aux premières par la théorie même que nous avons proposée pour celles-ci. Nous voulons parler de réactions, non plus de substitution comme les précédentes, mais d'addition.

Notre Travail se divisera donc en plusieurs parties.

Dans la première, nous étudierons l'action des divers chlorures, bromures et iodures sur les hydrocarbures aromatiques, et en particulier sur la benzine, en présence du

(1) *Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft*, t. IV, p. 298.

chlorure d'aluminium, du bromure, de l'iodure d'aluminium.

Dans la deuxième, nous parlerons des réactions effectuées par simple addition, de l'oxygène, du soufre, de l'acide sulfureux, etc.

Enfin, dans la troisième, nous étudierons l'action décomposante qu'exerce le chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures complexes.

Nous tenons à adresser ici nos remercîments à plusieurs chimistes de nos amis, MM. Ador, Rilliet et Vincent, qui ont bien voulu nous aider dans l'étude de quelqu'un des points concernant les réactions des carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium ou des produits obtenus. D'autres savants ont étudié, soit sur nos indications, soit spontanément, quelqu'une de ces réactions. Nous pensons devoir ajouter à notre travail propre l'indication des principales, afin de donner une idée plus complète des synthèses qui ont été jusqu'ici réalisées par notre méthode.

PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DES CHLORURES ORGANIQUES SUR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES, EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

CHLORURE D'AMYLE ET BENZINE.

Nous avons commencé par étudier l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de benzine et de chlorure d'amyle, préparé avec l'alcool amylique ordinaire.

Après avoir ajouté à du chlorure d'amyle sec, contenu dans un ballon à long col, un excès notable de benzine cristallisable bien desséchée, nous avons introduit par petites portions du chlorure d'aluminium.

Le chlorure d'aluminium doit être frais et non mélangé d'oxyde, comme cela arrive lorsqu'il est resté dans un flacon mal bouché. On s'assure qu'il est propre à servir en en volatilisant une petite portion dans un tube d'essai bien sec; le chlorure doit se volatiliser en entier ou ne laisser au moins qu'un résidu peu abondant. Pour manier le chlorure d'aluminium, pour le peser et pour le verser par petites portions, il est commode de le puiser dans le flacon à l'émeri où on le conserve, au moyen d'un tube bouché de $0^m,02$ à $0^m,03$ de diamètre, que l'on se hâte de fermer avec un bouchon.

Quand on verse le chlorure d'aluminium peu à peu dans le mélange de chlorure d'amyle et de benzine, on voit se produire à froid une réaction régulière accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique; il se forme bientôt deux couches, dont l'inférieure est colorée en brun et renferme la presque totalité du chlorure d'aluminium. Lorsque, même en ajoutant une petite quantité de chlorure d'aluminium et en chauffant doucement, on n'a plus vu se produire un dégagement notable d'acide chlorhydrique, on a séparé les deux couches et on les a traitées isolément par l'eau. La couche brune inférieure donne lieu à un vif dégagement de chaleur lorsqu'on la décompose par l'eau; il faut avoir soin de la verser dans un ballon renfermant une notable quantité d'eau, et non de verser de l'eau dans le vase qui la contient : on s'exposerait à perdre une grande partie du produit. Les deux portions ont fourni, à la distillation, après avoir été desséchées au moyen du chlorure de calcium, à peu près les mêmes produits ; seulement la couche limpide supérieure renfermait plus de benzine et une plus forte proportion des hydrocarbures bouillant à une température relativement basse.

La couche inférieure, au contraire, a fourni surtout des produits bouillant à une température élevée.

Il a été facile d'extraire des deux, par un petit nombre

de distillations fractionnées, un liquide bouillant entre 185° et 190° et ayant la composition et les propriétés de l'*amylbenzine*.

0^{gr},200 de matière ont donné à l'analyse :

Acide carbonique.....	0^{gr},6585
Eau.....	0^{gr},1985

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Théorie pour (C^5H^{11}, C^6H^5).
C.....	89,79	89,18
H.....	10,97	10,81

La réaction qui a donné lieu à la formation de l'amylbenzine peut être exprimée empiriquement par l'équation

$$C^6H^6 + C^5H^{11}Cl = HCl + C^6H^5, C^5H^{11}.$$

Des résultats obtenus dans d'autres expériences, nous pouvons conclure que les portions du produit bouillant à une température plus élevée renferment des dérivés de la benzine, dans lesquels deux ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par le radical amyle.

Nous ne nous sommes pas occupés de les isoler.

Mais nous pouvons ajouter que M. Amory Austin (1) a préparé par notre procédé la diamylbenzine $C^6H^4(C^5H^{11})^2$, en employant le chlorure d'amyle actif. La diamylbenzine obtenue, soit de premier jet, soit en faisant réagir le chlorure d'amyle en présence du chlorure d'aluminium sur l'amylbenzine, bout vers 265°; elle est liquide, incolore, d'une odeur légèrement aromatique et d'une saveur qui rappelle la térébenthine. Elle est très mobile et brûle avec une flamme fuligineuse. Elle est soluble dans la benzine, dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à 0° est de 0,8868.

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXII, p. 12; 1879.

Elle s'est formée suivant l'équation

$$C^6H^6 + 2C^5H^{11}Cl = 2HCl + C^6H^4(C^5H^{11})^2.$$

IODURE D'ÉTHYLE ET BENZINE.

Nous avons voulu nous assurer tout d'abord que la réaction à laquelle est due la formation de l'amylbenzine est générale et qu'elle s'applique non seulement aux chlorures des radicaux alcooliques, mais aussi aux bromures et aux iodures.

Nous avons mélangé 100^{gr} de benzine et 80^{gr} d'iodure d'éthyle et y avons ajouté 10^{gr} de chlorure d'aluminium; nous avons vu se dégager des fumées acides épaisses, renfermant de l'acide iodhydrique et, après traitement à l'eau, nous avons distillé; pendant la distillation, il s'est dégagé de l'acide iodhydrique et de l'iode; nous avons traité les liquides distillés par la potasse aqueuse et les avons séchés avec de la potasse; nous avons réussi à isoler ensuite, par fractionnement, de l'*éthylbenzine* bouillant entre 133° et 137°. La réaction semble marcher un peu moins nettement qu'avec les chlorures et fournir une proportion plus grande de produits bouillant à une température élevée. Ceux-ci renferment sans doute des benzines plusieurs fois éthylées (1).

(1) MM. Albright, Morgan et Woodworth ont étudié, dans le laboratoire de l'Institution technologique de Boston, l'action du chlorure d'éthyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. Ils ont obtenu comme produit principal l'hexéthylbenzine, matière cristallisée bouillant à 286° et fondant à 123° (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 887). Depuis, M. K. Galle a obtenu, par l'action en vase clos du bromure d'éthyle sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, à la température du bain-marie, la tétréthylbenzine et l'hexéthylbenzine. La première est liquide et bout à 250°. Son oxydation par le permanganate de potassium fournit l'acide prehnitique. Elle semble donc avoir une constitution analogue à celle du durol. Il se produit en même temps une tétréthylbenzine isomérique. L'hexéthylbenzine cristallise dans l'alcool en beaux prismes clinorhombiques, fusibles à 126°, bouillant à 305° (*Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XVI, p. 1744.)

IODURE D'ÉTHYLE ET IODURE D'ALUMINIUM.

L'iodure d'éthyle réagit également à une douce chaleur sur la benzine, en présence de l'iodure d'aluminium, et fournit de l'éthylbenzine bouillant entre 130° et 140°.

IODURE DE MÉTHYLE ET BENZINE.

On a mélangé 30^{gr} de benzine, 20^{gr} d'iodure de méthyle et 10^{gr} de chlorure d'aluminium. Il n'y a eu aucune action à froid, ni à l'ébullition sous la pression ordinaire. En faisant supporter aux vapeurs une pression de 0^{m},45 de mercure, on a vu se produire à 80°-90° un dégagement d'acide iodhydrique. Le produit, traité par l'eau, a fourni à la distillation des portions bouillant de 78° jusqu'au-dessus de 130°.

BROMURE DE MÉTHYLE ET BENZINE.

En mélangeant 40^{gr} de bromure de méthyle, 35^{gr} de benzine et 12^{gr} de chlorure d'aluminium, nous avons vu se produire au bout de quelques instants une vive réaction avec dégagement de fumées acides. Après avoir refroidi, nous avons laissé la réaction reprendre, en obligeant les gaz à traverser une colonne de mercure de 0^{m},50 environ ; la réaction a continué assez longtemps, mais, pour l'achever, il a fallu chauffer doucement au bain-marie.

Après avoir traité par l'eau, on a distillé à quatre reprises différentes, en fractionnant.

On a obtenu 39^{gr} de produits dont la plus grande partie était de la benzine inaltérée, et dont les portions bouillant entre 135° et 138° (xylène) étaient plus abondantes que vers 110° (toluène). Il restait d'ailleurs une notable portion bouillant au-dessus de 185°.

Il y avait trop peu de ces divers corps pour les séparer d'une manière nette ; mais on peut conclure avec certi-

tude de la réaction, étudiée d'une manière plus complète, du chlorure de méthyle sur la benzine, que l'on avait obtenu du toluène des diméthylbenzines et des produits plus méthylés allant jusqu'à la tétraméthylbenzine.

La réaction s'est produite suivant les équations

$$C^6H^6 + CH^3Br = HBr + C^6H^5CH^3,$$
$$C^6H^6 + 2CH^3Br = 2HBr + C^6H^4(CH^3)^2,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

CHLORURE DE MÉTHYLE ET BENZINE.

Nous avons encore obtenu le toluène et toute la série des benzines méthylées d'une manière beaucoup plus commode, en faisant simplement passer un courant de chlorure de méthyle dans de la benzine additionnée de 20 pour 100 environ de chlorure d'aluminium et chauffée à une douce température.

Nous avons opéré d'abord avec le chlorure de méthyle produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution chauffée de chlorure de zinc dans l'alcool méthylique; le chlorure de méthyle qui se dégageait passait d'abord dans un réfrigérant pour y déposer une partie de la vapeur d'alcool méthylique qu'il pouvait entraîner, puis il était purifié par son passage dans un appareil laveur à eau et dans un long tube de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

Plus tard, grâce aux belles recherches de M. C. Vincent et à l'industrie nouvelle qu'il a créée pour l'emploi des produits provenant de la distillation des salins de betterave, nous avons pu employer le chlorure de méthyle tout préparé et condensé dans des cylindres de cuivre. Il suffit alors, pour obtenir un courant régulier de gaz, de desserrer plus ou moins la vis du robinet.

Le chlorure de méthyle traverse un appareil à boules rempli d'acide sulfurique, puis un tube à ponce sulfurique, et se rend ensuite dans un ou deux ballons à long col qui

plongent dans un bain-marie, à niveau constant, maintenu à une température voisine de l'ébullition de la benzine.

Nos premières expériences ont eu pour but la préparation du toluène au moyen de la benzine.

Nous avons opéré sur la benzine mélangée avec environ 20 pour 100 de chlorure d'aluminium.

Nous avons vu se dégager aussitôt de l'acide chlorhydrique en quantité correspondant à celle du chlorure de méthyle introduit. Il n'échappe à la réaction que fort peu de chlorure de méthyle, surtout si l'on a soin de favoriser la dissolution de celui-ci en forçant les gaz à se dégager à travers une colonne de mercure de $0^m,15$ à $0^m,20$. Il importe que les tubes adducteurs plongent jusqu'au fond des ballons dans le liquide brun qui renferme presque tout le chlorure d'aluminium; l'agitation de ce liquide et son mélange avec la couche supérieure favorisent notablement la réaction.

On peut aisément se rendre compte des progrès de celle-ci en recueillant dans l'eau l'acide chlorhydrique dégagé et en pesant l'appareil absorbant avant l'opération et pendant qu'elle se poursuit.

Quand la réaction faite avec la benzine nous a paru suffisamment avancée, nous avons traité le mélange par l'eau et nous avons fractionné la couche huileuse par distillation à plusieurs reprises, après l'avoir séchée. Nous avons séparé ainsi un excès de benzine du toluène bouillant vers 111°, puis des produits bouillant plus haut et particulièrement dans les environs des points d'ébullition du xylène (137°), du mésitylène (163°), du durol (190°) et au-dessus.

Le toluène, après avoir été isolé autant que possible par des distillations fractionnées, a été soumis à l'action du chlore à l'ébullition. On a obtenu ainsi du chlorure de benzyle, reconnaissable à son odeur et à son point d'ébullition, et qui lui-même, maintenu à l'ébullition avec une

solution d'azotate de plomb, a fourni de l'hydrure de benzoyle, par la réaction due à MM. Grimaux et Lauth.

Le produit bouillant vers 138° a présenté la composition du xylène.

	gr
Matière (138°-144°).....	0,2328
Acide carbonique.....	0,770
Eau.....	0,198

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Théorie pour $[C^6H^4(CH^3)^2]$.
C.....	90,25	90,56
H.....	9,45	9,43

Après nous être ainsi assurés que la première phase de la réaction consiste dans la transformation de la benzine en toluène, suivant l'équation empirique

$$C^6H^6 + CH^3Cl = HCl + C^6H^5,CH^3,$$

nous avons préféré, pour obtenir les termes supérieurs de la série, partir du toluène que l'on peut se procurer en grande quantité dans le commerce, dans un état très suffisant de pureté, bouillant de 109°-111°.

On a opéré comme il a été indiqué précédemment pour la benzine, en élevant la température du bain-marie à 80°-85°. La réaction marche régulièrement et avec une rapidité assez grande pour que presque tout le chlorure de méthyle soit absorbé, même quand le courant est assez rapide (1). On laisse marcher l'opération plus ou moins

(1) Nous avions commencé, pour éviter les pertes en chlorure de méthyle, à employer une série de quatre ballons renfermant le mélange de toluène et de chlorure d'aluminium et dont les deux premiers étaient séparés des suivants par un tube de Liebig rempli d'eau et placé entre deux tubes à ponce sulfurique, afin d'absorber l'acide chlorhydrique dégagé et de ne laisser passer que le chlorure de méthyle. Cette complication n'est pas nécessaire, surtout lorsque l'on se sert de chlorure d'aluminium de bonne qualité.

longtemps, suivant que l'on veut obtenir les produits d'une méthylation plus ou moins avancée.

Nous ne donnerons pas ici les quantités relatives des produits qui ont été obtenues dans diverses opérations. Ces quantités sont très variables; en même temps que les dérivés inférieurs qui dominent, il se forme toujours une petite proportion des produits plus méthylés.

Lorsqu'on juge que l'action du chlorure de méthyle a duré assez longtemps, on verse le contenu des ballons par petites portions dans une grande fiole remplie d'eau, pour décomposer le chlorure d'aluminium, puis on décante la portion huileuse, qui présente une belle fluorescence verte lorsque la réaction a été poussée un peu loin. On la soumet ensuite à la distillation fractionnée d'abord avec un appareil Le Bel et Henninger, jusqu'aux températures voisines de 240°, puis avec un simple tube à boules de Wurtz, et enfin dans une cornue ou dans un appareil distillatoire peu élevé et à large tube. Si la décantation a été faite soigneusement, il n'est pas nécessaire de dessécher le produit avec du chlorure de calcium; les petites quantités d'eau qui mouillent les hydrocarbures sont facilement entraînées par les portions qui passent les premières et celles-ci peuvent très bien être séchées avec le chlorure de calcium.

Après quelques distillations et même dès la première, si la méthylation a été poussée loin, on voit les portions distillant vers 200° et 260° laisser déposer des lames cristallines. Quand le refroidissement est complet, on sépare celles-ci en les filtrant et en les exprimant fortement dans un linge, puis en les soumettant à plusieurs reprises à une assez forte pression entre des doubles de papier. Les liquides écoulés sont remis en distillation, et les papiers qui ont servi à purifier les cristaux sont traités par l'alcool bouillant dans un appareil à déplacement ou simplement par la benzine dans un ballon doucement chauffé, pour extraire les hydrocarbures dont ils se sont imbibés. En renouvelant ces

opérations un grand nombre de fois, on parvient à séparer les produits en portions liquides bouillant jusqu'à 190° et en portions solides allant de 195° à 260° et au-dessus. Les portions liquides passent principalement vers 138° (xylènes) et vers 165° (triméthylbenzines); vers 195° on obtient à la fois des cristaux (durol) et un liquide. Le produit bouillant vers 230° fond à une température inférieure au point de fusion du durol; il n'a même été obtenu solide qu'après un grand nombre de distillations : c'est la pentaméthylbenzine; enfin, à 260°, on recueille l'hexaméthylbenzine. Plus haut que l'hexaméthylbenzine, il passe encore des hydrocarbures que nous n'avons pas encore étudiés d'une manière complète, l'un liquide bouillant vers 290°, ressemblant beaucoup par ses propriétés au ditolylméthane, et un autre solide passant beaucoup plus haut et doué d'une magnifique fluorescence verte.

MM. Ador et Rilliet ont bien voulu se charger d'étudier quels sont les divers composés isomériques diméthylés, triméthylés et tétraméthylés qui se sont formés dans cette réaction. En les remerciant des soins qu'ils ont donnés à ce travail long et délicat, nous nous bornerons à rappeler les résultats qu'ils ont obtenus et à renvoyer au Mémoire publié dans le *Bulletin de la Société chimique,* t. XXXI, p. 224.

MM. Ador et Rilliet ont trouvé que les portions bouillant de 134° à 141° sont formées presque exclusivement d'*isoxylène* (métaxylène), mélangé d'un peu de *paraxylène* et ne renfermant pas ou du moins très peu d'orthoxylène. Les triméthylbenzines bouillant de 158° à 167° sont formées environ de 15 à 20 pour 100 de *mésitylène* et, pour le reste, de *pseudocumène*. Enfin les tétraméthylbenzines sont formées de *durol* et de *β-tétraméthylbenzine*.

M. O. Jacobsen a repris (1) l'étude des hydrocarbures

(1) *Berichte der deutschen Chem. Gesellsch,* t. XIV, p. 2624.

divers formés dans la réaction du chlorure de méthyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, et il est arrivé à des résultats qui diffèrent sur plusieurs points de ceux de MM. Ador et Rilliet.

D'après lui, la méthylation du toluène fournit à la fois les trois xylènes isomériques, mais en quantité de beaucoup dominante, l'*orthoxylène;* le *paraxylène* y est mêlé dans la proportion de quelques centièmes (2 à 3); le *métaxylène* en quantité encore moindre. La séparation des carbures a été obtenue en les dissolvant dans l'acide sulfurique chaud et en saturant par le carbonate de baryum pur. Le sel le moins soluble qui se dépose pendant l'évaporation et que l'on sépare à chaud est celui de l'acide paraxylène-sulfonique.

La portion principale se dépose en belles lamelles d'orthoxylène-sulfonates. Les dernières parties cristallisant plus difficilement renferment le métaxylène-sulfonate en quantité assez faible pour qu'il n'ait pas été possible de mettre sa présence hors de doute; néanmoins cette présence est rendue certaine par celle du mésitylène dans les produits bouillant de 155° à 170°, présence déjà signalée par MM. Ador et Rilliet. Or le métaxylène est le seul carbure qui puisse fournir le mésitylène. Les trois diméthylbenzines isomériques se forment donc simultanément dans la méthylation du toluène, et cela que la réaction soit poussée loin ou arrêtée au bout de peu de temps.

Pour les triméthylbenzines, M. Jacobsen a opéré séparément sur les carbures diméthylés soigneusement purifiés.

Le métaxylène a été transformé en pseudocumène et en mésitylène, sans indications d'une troisième triméthylbenzine. Le mésitylène était au pseudocumène dans la proportion de 1 à 4 environ ; on a pu déterminer ces quantités assez exactement par la transformation en acides sulfoconjugués et en sulfamides.

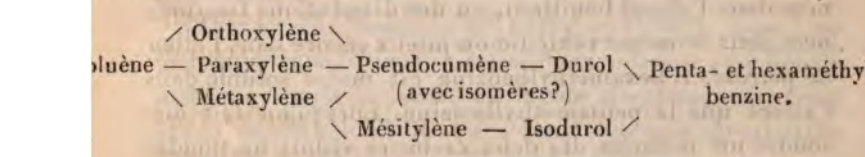
Le paraxylène a donné, comme on pouvait le prévoir, uniquement du pseudocumène.

L'orthoxylène n'a fourni, lui aussi, que du pseudocumène.

Le mésitylène donne facilement l'isodurol et le pseudocumène le durol; mais ce dernier n'a pas été obtenu avec son vrai point de fusion.

Enfin le durol et l'isodurol se transforment très facilement en penta- et hexaméthylbenzine.

Ces dérivations successives peuvent être représentées par le Tableau suivant :



Parmi les hydrocarbures solides, le *durol* est le plus facile à isoler; on l'obtient très pur en séparant les cristaux du liquide distillé de 190° à 210° et en les exprimant soigneusement avec du papier joseph, puis en les faisant cristalliser deux ou trois fois dans l'alcool. Alors il fond à 78°-80°, et bout de 195° à 200° (au thermomètre à air). On peut en séparer encore une assez forte proportion des parties liquides bouillant vers les mêmes températures, en traitant celles-ci à froid par l'acide sulfurique concentré. Les hydrocarbures liquides se dissolvent plus facilement dans l'acide sulfurique que le durol, et l'on voit peu à peu des grumeaux cristallisés se séparer du liquide en contact avec l'acide sulfurique. Lorsqu'il ne reste presque plus de liquide, on verse le tout dans l'eau, et l'on sépare par filtration le durol, que l'on exprime ensuite entre des doubles de papier. La liqueur aqueuse renfermant l'excès d'acide sulfurique et les acides sulfoconjugués fournit une certaine quantité d'hydrocarbure liquide par simple

ébullition avec l'eau, ou avec l'eau additionnée d'acide chlorhydrique.

L'hydrocarbure ainsi régénéré bout sensiblement à la même température que le mélange primitif. D'après les expériences de MM. Ador et Rilliet, il est formé surtout de β-tétraméthylbenzine.

La pentaméthylbenzine et l'hexaméthylbenzine sont beaucoup moins faciles à isoler à l'état de pureté que le durol. Il faut d'abord répéter un assez grand nombre de fois les distillations fractionnées. On peut ensuite pousser la purification plus loin par des cristallisations fractionnées dans l'alcool bouillant, ou des dissolutions fractionnées dans le même véhicule ou mieux encore dans l'éther de pétrole. L'hexaméthylbenzine est moins soluble dans l'alcool que la pentaméthylbenzine. Lorsqu'on fait dissoudre un mélange des deux carbures réduit en poudre dans une quantité insuffisante d'alcool, les portions non dissoutes ont un point de fusion et d'ébullition supérieur aux portions dissoutes.

On peut encore laisser le mélange pulvérisé en contact avec de l'acide sulfurique concentré. Le durol et l'isodurol se dissolvent à l'état d'acides sulfoconjugués, la pentaméthylbenzine et l'hexaméthylbenzine non dissoutes peuvent être séparées au moyen d'un filtre après addition d'eau. Il faut avoir soin de ne pas prolonger trop longtemps le contact, car l'hexaméthylbenzine et surtout la pentaméthylbenzine finissent par être attaquées, en noircissant et en dégageant de l'acide sulfureux. Pour séparer l'hexaméthylbenzine, on verse le mélange qui est ordinairement d'un beau rouge, dans de l'eau, on filtre et on lave le produit avec de la potasse étendue pour lui enlever les acides sulfoconjugués qu'il peut retenir. Ces derniers sont peu solubles dans l'eau acidulée d'acide sulfurique, assez peu pour que, lorsqu'on ajoute à un mélange acide renfermant une forte proportion d'acide sulfoconjugué, seu-

lement une petite quantité d'eau, le tout se prenne par le refroidissement en une bouillie de cristaux. L'étude des acides sulfoconjugués formés est compliquée par les transformations qui se produisent et que nous sommes encore occupés à examiner.

Le procédé de purification par l'acide sulfurique a l'inconvénient d'introduire dans les produits, lorsque l'opération a été trop prolongée, des composés renfermant du soufre, qui ne sont solubles ni dans l'eau, ni dans les alcalis et dont la présence souille l'hexaméthylbenzine restée indissoute.

L'*hexaméthylbenzine* $C^6(CH^3)^6 = C^{12}H^{18}$, que l'on peut appeler *mellitène*, à cause de sa relation avec l'acide mellique, purifiée ainsi, ou même simplement par un grand nombre de distillations fractionnées et de cristallisations dans l'alcool, se présente, après fusion, en masses cristallines blanches translucides, et, après cristallisation dans l'alcool, en lamelles.

Elle fond à 164° et bout à 263° du thermomètre à air. Lorsqu'on la volatilise, elle se condense en lamelles minces et brillantes, qui sont entraînées d'abord par l'air, puis se déposent sur les parois de l'appareil distillatoire. Elle est assez soluble dans l'alcool à chaud, beaucoup moins à froid, très soluble dans la benzine, insoluble dans l'eau.

Elle a donné à l'analyse :

	gr
Matière	0,148
Acide carbonique	0,4826
Eau	0,1485

ou, en centièmes,

		Théorie ($C^{12}H^{18}$).
C	88,90	88,88
H	11,14	11,11

On a trouvé pour la densité de sa vapeur, par le procédé

de M. V. Meyer dans la vapeur de mercure, D = 5,73 ; théorie = 5,61.

Matière employée = $0^{gr},107$.

Volume d'air déplacé par la vapeur = $15^{cc},62$, à 13° et sous la pression de $750^{mm},5$.

M. A.-W. Hofmann avait remarqué déjà la formation, comme produit accessoire de la méthylation de l'aniline, d'une petite quantité d'un hydrocarbure qui, d'après sa composition, pouvait être l'hexaméthylbenzine (1).

Cette réaction ayant été appliquée en grand, depuis que nous avons réussi à préparer l'hexaméthylbenzine, a fourni en effet au savant chimiste le même carbure, fondant à 163°, bouillant à 253 (2) avec une densité de vapeur de 5,58.

L'hexaméthylbenzine est transformée facilement par l'action du brome en un composé bromé. Le brome réagit sur le carbure à froid, avec dégagement d'acide bromhydrique, puis la réaction s'arrête; elle ne se fait pas mieux en présence des dissolvants.

On obtient un produit de substitution bromé, le même qui a été déjà signalé par M. Hofmann (2), en chauffant de l'hexaméthylbenzine avec un léger excès de brome et avec de l'eau en tubes scellés à 115° ou 120° environ. On a opéré d'abord avec 18^{gr} de brome pour 1^{gr} d'hexaméthylbenzine et 20^{cc} à 25^{cc} d'eau, puis on a réduit la quantité de brome à 10^{gr}. On a obtenu un bromure fondant vers 255° (3) du thermomètre à air avec une légère décomposition, insoluble ou très peu soluble dans le chlorure de carbone, le sulfure de carbone, la benzine, l'alcool, l'éther; son meilleur dissolvant paraît être le bromure d'éthylène; il cristallise dans ce liquide en tables rhombiques presque carrées, s'éteignant entre les nicols croisés parallèlement aux diagonales.

(1) *Berichte der deutschen Chem. Gesellsch.*, t. V, p. 721.
(2) *Berichte der deutschen Chem. Gesellsch.*, t. XIII, p. 1731.
(3) D'après M. Hofmann, il fondrait à 227°.

Le dosage du brome a donné 75,32 pour 100; le bromure $C^{12}H^{12}Br^6$ en renferme 75,48 pour 100.

Nous avons fait plusieurs essais pour oxyder l'hexaméthylbenzine et pour la transformer en acides carbonés et particulièrement en acide mellique; car, d'après le beau travail de M. Baeyer, l'acide mellique est l'acide hexacarbonique de la benzine (1). L'oxydation totale des groupes méthyliques contenus dans l'hexaméthylbenzine devait donc fournir l'acide mellique. Un premier essai, fait en petit par ébullition avec l'acide azotique, nous avait donné un acide ayant quelques caractères de l'acide mellique et fournissant un sel d'argent dont la composition se rapprochait de celle du mellate d'argent.

Plusieurs autres expériences, faites avec l'acide azotique seul, à divers degrés de concentration, puis avec cet acide d'abord et avec le permanganate de potassium, pour achever l'oxydation commencée par l'acide azotique, n'ont pas donné de bons résultats. Nous avons obtenu ainsi des acides, ou plutôt des mélanges d'acides, dans lesquels pouvait se trouver un peu d'acide mellique, mais en même temps de l'acide oxalique et d'autres acides cristallisables.

On ne s'en étonnera pas, si l'on veut se rendre compte du grand nombre d'acides différents qui peuvent se former dans cette oxydation. Le nombre d'acides méthylés et carboxylés, avec substitution totale des 6 atomes d'hydrogène de la benzine, n'est pas moindre que douze, sans compter ceux qui peuvent se former avec séparation d'un certain nombre de groupes méthylés. Or, dans plusieurs oxydations, nous avons constaté un dégagement d'acide carbonique.

En même temps que les acides solubles dans l'eau, l'action de l'acide azotique fournit en petite quantité une matière soluble dans l'acide azotique, mais précipitable par

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, supp., t. VII, p. 1.

l'eau. L'acide azotique bouillant paraît sans action sur elle. Elle n'est pas volatile sans décomposition, mais laisse, quand on la chauffe, un résidu brun et donne un léger sublimé blanchâtre. Elle est soluble dans l'alcool à chaud et cristallise par le refroidissement en fines aiguilles microscopiques.

Elle est difficilement soluble dans l'ammoniaque, avec l'aide de la chaleur.

La solution ammoniacale, chauffée et additionnée d'azotate d'argent, ne donne pas de réduction. On en a eu trop peu pour l'étudier.

Nous avons été plus heureux en nous servant comme oxydant du permanganate de potassium en solution aqueuse à froid. L'hexaméthylbenzine, finement pulvérisée, a été laissée en contact pendant un temps prolongé (plus de deux mois) avec la solution de permanganate (1). Celle-ci ne s'est pas entièrement décolorée, quoiqu'il s'y soit déposé une grande quantité d'oxyde de manganèse, dont une partie est cristallisée en jolies lamelles transparentes d'un jaune rouge. On ajoute à la solution un peu d'alcool, pour achever de réduire le permanganate, on filtre pour séparer l'oxyde de manganèse qui est mélangé avec une petite quantité du carbure non attaquée, puis on évapore à siccité au bain-marie. Il reste une masse saline qui renferme l'acétate de potassium provenant de l'oxydation de l'alcool et un autre sel, qui donne exactement les mêmes réactions que le mellate de potassium préparé avec l'acide naturel.

L'un comme l'autre a donné : avec le chlorure de baryum, un précipité gélatineux qui s'est transformé en une masse de petits cristaux prismatiques ; avec le chlorure de calcium, un précipité en fines aiguilles ; avec le sulfate

(1) On a employé, pour 5gr de carbure, 30gr de permanganate cristallisé et 100gr à 150gr d'eau.

de cuivre, un précipité amorphe; avec le sulfate de zinc, un précipité soluble dans un excès du réactif et se déposant par la chaleur en petits prismes groupés, qui paraissent orthorhombiques; avec l'azotate d'argent, un précipité amorphe; pas de précipité avec le sulfate de magnésium.

Le sel de potassium, en réagissant lentement sur une solution de chlorure d'aluminium, a fourni de petits cristaux en octaèdres quadratiques de *mellite* ou mellate d'aluminium, dont on a pu reconnaître la forme et les propriétés optiques.

Le sel d'argent chauffé déflagre en laissant un résidu d'argent mélangé de charbon.

Obtenu en précipitant une solution de mellate de potassium par l'azotate d'argent, il renferme une certaine quantité de potassium, qu'il est difficile de lui enlever.

Le sel de potassium est insoluble dans l'alcool, comme le mellate préparé avec l'acide provenant de la mellite et peut être facilement, par des lavages à l'alcool, séparé de l'acétate qui, comme on sait, y est facilement soluble.

Nous avons analysé le sel de potassium cristallisé, par évaporation lente à l'air, en jolies lamelles orthorhombiques.

Il a donné :

Matière séchée à 165°.....	$0^{gr},3863$
Sulfate de potassium.....	$0^{gr},3512$

ou, en centièmes,

		Théorie $C^{12}O^{12}K^6$.
K.....	40,81	41,05

L'oxydation de l'hexaméthylbenzine, dans ces conditions, est donc complète. La quantité d'acide mellique que l'on obtient est presque théorique et l'acide est pur du premier jet.

La constitution que nous avions admise pour l'hexaméthylbenzine d'après les analogies se trouve donc complètement vérifiée en même temps qu'est réalisée une synthèse rationnelle et pouvant être utilisée pratiquement, d'un des acides naturels les plus complexes et les plus intéressants.

L'hexaméthylbenzine est transformée, par l'action du chlorure d'aluminium, en méthylbenzines inférieures, et particulièrement en durol. Cette réaction sera étudiée plus en détail avec les décompositions produites par le chlorure d'aluminium, dans un autre Mémoire.

MM. Le Bel et Greene ont depuis observé la formation de l'hexaméthylbenzine, dans l'action de l'alcool méthylique sur le chlorure de zinc à une température élevée (1).

M. Greene a reconnu que l'acétone en fournit également dans les mêmes conditions (2).

Pentaméthylbenzine, $C^6H(CH^3)^5 = C^{11}H^{16}$. — Après un assez grand nombre de distillations fractionnées, on arrive à isoler une notable proportion d'un hydrocarbure bouillant vers 230°. Ce carbure avait été d'abord obtenu liquide; mais, après un nombre suffisant de distillations, on l'a vu cristalliser; exprimé dans un linge, redistillé et fortement pressé plusieurs fois entre des doubles de papier joseph, il finit par former après fusion une belle masse cristalline à grandes lames, plus translucide que l'hexaméthylbenzine, fondant à 53° et distillant à 229°.

Il a donné à l'analyse :

	gr
Matière.....	0,222
Acide carbonique.....	0,7249
Eau	0,218

ou, en centièmes,

		Théorie $C^{11}H^{16}$.
C.....	89,06	89,19
H	10,91	10,81

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXVII, p. 260.
(2) *Ibid.*, t. LXXXVII, p. 931.

La densité de vapeur prise par le procédé de M. V. Meyer, dans la vapeur de mercure, a été trouvée de 5,27; théorie, 5,12.

Voici les données de l'expérience :

Matière employée..... $0^{gr},100$

Air déplacé, $15^{cc},6$, à $12^{o},5$ et sous la pression de $754^{mm},8$.

Le brome réagit à froid sur la pentaméthylbenzine dissoute dans le chloroforme, et cela plus facilement que sur l'hexaméthylbenzine. L'addition d'une trace d'iode facilite encore la réaction.

Si l'on emploie 1^{mol} de brome pour 1^{mol} de carbure, on obtient un corps bromé blanc, cristallisable, fondant à $160^{o},5$, distillant sans décomposition à 288°-290°. Il renferme 35,15 pour 100 de brome. Théorie pour $C^{6}(CH^{3})^{5}Br = 35,34$.

La potasse alcoolique bouillante est sans action sur lui, tandis qu'elle réagit facilement sur le dérivé bromé préparé d'une manière analogue avec l'hexaméthylbenzine. Il y a donc lieu de croire que le brome remplace le seul hydrogène benzénique de la pentaméthylbenzine.

L'acide sulfurique concentré réagit lentement sur la pentaméthylbenzine; au bout de peu de jours, le mélange répand une forte odeur d'acide sulfureux et noircit. En traitant par l'eau, on précipite une grande partie de l'hydrocarbure non attaqué; après lavage à la potasse et saturation de la solution acide, on obtient une solution renfermant un sel sulfoconjugué.

On voit que la pentaméthylbenzine est beaucoup plus difficilement attaquée par l'acide sulfurique que les tétraméthylbenzines.

La pentaméthylbenzine s'oxyde par le permanganate de potassium tout à fait comme l'hexaméthylbenzine.

Après trois ou quatre mois, 5^{gr} de pentaméthylbenzine

avaient entièrement décoloré la solution de 25^{gr} de permanganate.

En évaporant, traitant par l'acide acétique pour chasser une petite quantité d'acide carbonique qui avait pu se former, puis reprenant par l'alcool, après évaporation, pour dissoudre l'acétate de potassium, on obtient une sorte d'huile insoluble dans l'alcool, qui n'est autre chose que le sel de potassium de l'*acide benzinopentacarbonique*. Ce liquide, laissé longtemps à l'air, se remplit de petits cristaux prismatiques minces, mais ceux-ci restent mélangés avec un liquide sirupeux qui ne cristallise entièrement ou presque entièrement que dans l'air sec.

Ce sel de potassium donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc amorphe, de benzinopentacarbonate d'argent.

Ce sel séché a donné à l'analyse :

Matière employée..... $0^{gr},3436$.

On a dissous le sel dans l'acide azotique et précipité par l'acide chlorhydrique.

Chlorure d'argent..... $0^{gr},2955$

ou, en centièmes,

		Théorie $C^6H(CO^2Ag)^5$.
Ag.....	64,72	64,82

On peut également doser l'argent par simple calcination. Le sel, au lieu de déflagrer comme le mellate, se décompose en se boursouflant à la façon du sulfocyanure de mercure.

$0^{gr},2605$ de sel d'argent ont laissé, après calcination, $0^{gr},1665$ d'argent; c'est-à-dire 63,91 pour 100.

Pour isoler l'acide, le sel d'argent a été décomposé par l'acide chlorhydrique et la solution filtrée a été évaporée

à plusieurs reprises avec addition d'eau pour chasser le léger excès d'acide chlorhydrique.

Le résidu de l'évaporation est amorphe. Il fond en se décomposant, laisse un résidu charbonneux et donne un sublimé cristallisé et de l'eau.

Séché à 100°, l'acide a donné à l'analyse :

	gr
Matière employée.....	0,2593
Acide carbonique.....	0,4185
Eau	0,0595

ou, en centièmes,

		Théorie $C^6H(CO^2H)^5 = C^{11}H^6O^{10}$.
C	44,01	44,29
H	2,43	2,01

L'acide séché entre des doubles de papier avait perdu dans l'air sec, sur l'acide sulfurique, $0^{gr},1855$ pour $0^{gr},6845$, c'est-à-dire 27,10 pour 100. La formule $C^{11}H^6O^{10} + 6H^2O$ exige 26,60 pour 100 d'eau.

L'acide benzinopentacarbonique en dissolution précipite l'azotate d'argent. Le précipité est blanc, amorphe et soluble dans un excès d'acide azotique.

Saturé par le carbonate de sodium, il donne un précipité blanc amorphe avec le chlorure de baryum; un précipité vert clair amorphe avec le sulfate de cuivre; un précipité blanc amorphe avec l'acétate de plomb; il ne précipite pas à froid le sulfate de zinc; ou au moins il donne un précipité qui se redissout, et qui se forme de nouveau quand on chauffe.

Le perchlorure du fer donne un précipité jaune brun soluble dans un excès du réactif. Le chlorure d'aluminium donne un précipité blanc, qui devient grenu quand on chauffe, mais qui n'a pas d'apparence cristalline.

Le sel de calcium abandonné longtemps cristallise en

groupes presque sphériques de petites aiguilles, qui, séchés à 175°, sont anhydres et contiennent 25,80 pour 100 de calcium. Théorie, 25,44 pour 100.

La synthèse de l'acide benzinopentacarbonique complète la série des acides benzinocarboniques, qui commence par l'acide benzoïque et qui finit par l'acide mellique.

C^6H^6	Benzine.
$C^6H^5CO^2H$	Acide benzoïque.
$C^6H^4(CO^2H)^2$	Acides phtalique, isophtalique, téréphtalique.
$C^6H^3(CO^2H)^3$	Acides trimésique, trimellique, hémimellique.
$C^6H^2(CO^2H)^4$	Acides pyromellique, préhnitique, mellophanique.
$C^6H(CO^2H)^5$	Acide benzinopentacarbonique.
$C^6(CO^2H)^6$	Acide mellique.

CHLORURE D'ISOPROPYLE ET BENZINE.

M. Silva a obtenu l'isopropylbenzine et la diisopropylbenzine en faisant passer un courant de chlorure d'isopropyle dans la benzine, en présence du chlorure d'aluminium (1).

CHLORURE D'ISOBUTYLE ET BENZINE.

M. E. Gossin a obtenu de même une butylbenzine bouillant à 166°-168°, et donnant de l'acide benzoïque par oxydation (2).

CHLORURE D'ISOPROPYLE ET TOLUÈNE.

M. Silva a préparé ainsi une méthylisopropylbenzine bouillant de 177° à 178° (3).

---

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 2e série, t. XXVIII, p. 529.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, 2e série, t. XXXVIII, p. 99.
(3) *Bull. Soc. Chim.*, 2e série, t. XXIX, p. 193.

BROMURE DE PROPYLE ET BROMURE D'ISOPROPYLE AVEC LA BENZINE.

Les deux bromures fournissent le même dérivé de substitution de la benzine, l'isopropylbenzine bouillant à 151° (1).

MM. Kekulé et Schrötter ont montré que l'action du bromure d'aluminium transforme le bromure de propyle en bromure d'isopropyle, ce qui explique le fait découvert par M. Gustavson (2).

CHLORURE DE BENZYLE.

Ce chlorure réagit sur la benzine avec la plus extrême facilité en présence du chlorure d'aluminium. Les produits formés varient suivant la manière d'opérer et la proportion des substances mises en présence.

On sait que c'est en faisant réagir le zinc en poudre sur le chlorure de benzyle, en présence de la benzine et d'autres carbures aromatiques, que M. Zincke a découvert ce fait, d'un haut intérêt, que la benzine entrait dans la réaction et qu'un atome de chlorure du benzyle perdant son chlore, tandis qu'une molécule de benzine cède un atome d'hydrogène, les deux résidus s'unissent pour former le diphénylméthane (3). C'est la connaissance du résultat obtenu par M. Zincke qui nous avait engagés, lorsque nous avons découvert l'action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'amyle, à essayer la même réaction avec addition de benzine. La benzine étant entrée cette fois aussi dans la réaction de la façon que nous avait fait espérer la découverte de M. Zincke, nous devions naturellement chercher à rapprocher l'action de la poudre de zinc

(1) GUSTAVSON, *Berichte der deutsch. Chem. Ges.*, t. XI, p. 1251.
(2) *Berichte der deutschen Chem. Gesellsch.*, t. XIII, p. 1732.
(3) *Berichte der deutschen Chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 2279

de celle du chlorure d'aluminium, et à trouver dans cette dernière une interprétation de la première, qui était restée incompréhensible et que son auteur considérait comme une simple action de présence, ayant pu, disait-il, une fois la réaction commencée, enlever la poudre de zinc sans que le dégagement d'acide chlorhydrique et la réaction du chlorure de benzyle sur la benzine cessât de se produire.

Nous nous sommes demandé d'abord si ce n'était pas, au lieu du zinc métallique, le chlorure de zinc formé aux dépens du chlorure de benzyle qui était actif dans la réaction de M. Zincke. Ce dernier avait en effet constaté la production d'une certaine quantité de chlorure de zinc, mais il n'avait attaché aucune importance à ce fait.

Chlorure de zinc. — La première expérience a été faite en chauffant ensemble, dans un appareil à reflux, 10^{gr} de chlorure de benzyle, 35^{gr} de benzine et 25^{gr} de chlorure de zinc fondu pulvérisé. Dès qu'on chauffe, le mélange devient violet et il se produit un notable dégagement d'acide chlorhydrique, qui continue, mais finit par devenir très faible après onze ou douze heures. On obtient après distillation 4^{gr} de diphénylméthane bouillant de 255° à 265°.

Zinc en poudre. — En employant 11^{gr} de chlorure de benzyle, 25^{gr} de benzine et 25^{gr} de zinc en poudre, lorsqu'on chauffe, il se produit au bout d'un certain temps une vive réaction sans dégagement d'acide chlorhydrique; la réaction continue quand on enlève le feu, puis elle s'arrête. On chauffe de nouveau et l'on continue pendant une heure sans qu'il y ait dégagement d'acide chlorhydrique. Le mélange n'a plus du tout l'odeur du chlorure de benzyle. A ce moment on ajoute encore 11^{gr} de chlorure de benzyle; il se produit une réaction sans dégagement d'acide chlorhydrique; on chauffe doucement et, seulement au bout de une heure et demie, on constate un léger dégagement d'acide chlorhydrique.

On fait encore une opération avec 10^{gr} de chlorure de benzyle, 25^{gr} de zinc et 35^{gr} de benzine ; elle se passe sans aucun dégagement d'acide chlorhydrique. Les trois produits réunis, provenant de 32^{gr} de chlorure de benzyle, n'ont donné que 6^{gr} de diphénylméthane.

Le chlore du chlorure de benzyle a donc dans ce cas entièrement servi à former du chlorure de zinc que nous avons retrouvé en traitant le produit par l'eau. On a dosé le chlore contenu dans 37^{cc} de la solution aqueuse, provenant d'une opération faite sur 10^{gr} de chlorure de benzyle. On y a trouvé $0^{gr},459$ de chlore. Il y avait en tout 210^{cc} de solution, c'est-à-dire $2^{gr},606$ de chlore. Le chlorure de benzyle employé en renfermait $2^{gr},806$.

L'acide chlorhydrique qui devrait se dégager est décomposé par le zinc et fournit de l'hydrogène qui réduit une quantité correspondante de chlorure de benzyle et le transforme en toluène. Nous nous sommes assurés en effet que la benzine, qui était pure avant la réaction, distillée après celle-ci, renfermait du toluène. Il est donc évident qu'il y a tout avantage à remplacer la poudre de zinc par le chlorure de zinc préparé à l'avance, le chlorure étant l'agent actif pour la synthèse en question et devant au préalable se former aux dépens du chlorure de benzyle, dans la réaction de M. Zincke.

Le zinc en poudre employé renfermant toujours une notable proportion d'oxyde, une partie du chlorure a pu se former aux dépens de celui-ci avec production simultanée d'eau. Néanmoins, l'existence du toluène dans la benzine restante prouve qu'une partie au moins du chlorure de zinc provient de l'action de l'acide chlorhydrique dégagé sur le zinc métallique.

Le rendement en diphénylméthane des opérations faites par la poudre de zinc sans dégagement d'acide chlorhydrique est, d'ailleurs, sensiblement égal à celui des opérations menées rapidement avec une moindre proportion de

benzine, et qui sont accompagnées d'un dégagement abondant d'acide chlorhydrique, quoique évidemment dans ce cas la proportion de chlorure du benzyle réduite soit forcément moindre.

Chlorure d'aluminium. — Comme nous l'avons dit plus haut, le chlorure de benzyle réagit très vivement sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium et fournit le diphénylméthane. Pour préparer celui-ci, on mélange à la benzine le tiers ou le quart de son poids de chlorure de benzyle, puis on ajoute peu à peu du chlorure d'aluminium; une proportion égale à la moitié environ du poids du chlorure de benzyle est plus que suffisante, surtout si l'on opère sur une quantité un peu considérable de matière.

Dans le premier essai qui a été fait pour comparer la réaction du chlorure d'aluminium avec celles du chlorure de zinc et du zinc métallique, nous avons mélangé dans un ballon à long col 35^{gr} de benzine avec 10^{gr} de chlorure de benzyle et 5^{gr} de chlorure d'aluminium; la réaction s'est faite à froid, avec échauffement du mélange, en quelques minutes et à la fin on a pu chauffer le ballon sans provoquer un dégagement notable d'acide chlorhydrique. A ce moment, on a versé le mélange dans l'eau, décanté et distillé. On a obtenu 6^{gr} de diphénylméthane et, à une température plus élevée, des produits cristallisables.

Le diphénylméthane bouillait vers 260°; maintenu en surfusion, il cristallisait rapidement par l'addition d'une parcelle de diphénylméthane solide obtenu par le procédé de M. Zincke. Il avait la même odeur agréable d'écorce d'orange.

Il a donné à l'analyse :

	gr
Matière employée.....	0,239
Acide carbonique.....	0,814
Eau.....	0,1597

ou, en centièmes,

		$C^{13}H^{12}$.
C.....	92,88	92,86
H.....	7,40	7,14

Chlorure de benzyle et toluène. — Le chlorure de benzyle réagit sur le toluène tout à fait comme sur la benzine. On obtient facilement un mélange de carbures liquides, non cristallisables, bouillant vers 275°-280° et qui, distillés à travers un tube chauffé au rouge sombre, fournissent de l'anthracène en abondance, ainsi que M. Van Dorp a montré que cela arrive pour le benzyltoluène préparé par le procédé de M. Zincke (1).

En opérant sur une quantité un peu considérable de toluène et de chlorure de benzyle, on obtient, outre le benzyle toluène, un liquide bouillant à une température plus élevée, puis encore plus haut des portions cristallisables. Le liquide laisse lui-même déposer des paillettes cristallines, qui peuvent en être séparées par filtration. Il paraît être lui-même formé de dibenzyltoluènes, que nous n'avons d'ailleurs pas étudiés encore et qui se produisent en proportions d'autant plus notables que le chlorure de benzyle est lui-même plus abondant par rapport au toluène.

Les portions cristallisables et celles séparées par filtration des liquides bouillant au-dessus de 300° sont traitées par la benzine d'abord, puis par l'alcool dans lequel les cristaux sont très peu solubles, même à chaud. On les purifie encore en les dissolvant dans la benzine et en les précipitant par l'alcool. Purifiés à plusieurs reprises, ils se présentent en jolies écailles d'un jaune verdâtre, fondant à 225°-227°, bouillant à 374°, et qui ne sont autre chose que le diméthylanthracène. Cela résulte des analyses, de la densité de vapeur et aussi de l'oxydation qui a fourni de la diméthylanthraquinone.

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellsch.*, t. V, p. 1070.

L'analyse du carbure a donné :

	gr
Matière employée.....	0,192
Acide carbonique.....	0,656
Eau.....	0,122

ou, en centièmes,

		$C^{16}H^{14}$.
C.....	93,18	93,20
H.....	7,05	6,79

La densité de vapeur a été prise dans la vapeur de soufre, dans une atmosphère d'azote (1) ; elle résulte des données suivantes :

Matière employée.....	$0^{gr},1483$
Hauteur barométrique....	$763^{mm},4$ à 24°
Volume d'azote.....	$17^{cc},6$ à 20°

La densité est donc de 7,15, ce qui donne, pour le poids moléculaire de la substance, 206,52. Le diméthylanthracène a un poids moléculaire de 206.

Pour oxyder le carbure, on en a pris 3^{gr} et on les a chauffés avec de l'acide acétique cristallisable, de manière à en dissoudre une partie. On a ajouté ensuite à peu près la proportion d'acide chromique nécessaire pour transformer le carbure en quinone, c'est-à-dire environ 3^{gr} dissous dans l'acide acétique cristallisable.

La réaction est rapide ; tout se dissout ; on arrête les additions d'acide chromique lorsque la liqueur reste brunâtre d'une manière permanente, au lieu de devenir verte. On précipite par l'eau, on filtre le précipité et on le fait cristalliser dans l'alcool. On l'obtient ainsi en fines aiguilles d'un jaune clair fondant à 165°.

(1) Dans une première opération faite dans l'air, les nombres trouvés s'accordaient complètement avec ceux de la deuxième expérience ; mais on ne pouvait y avoir confiance, le produit restant ayant fortement bruni, ce qui n'est pas arrivé en remplaçant l'air par l'azote. Dans ce cas, la matière avait conservé son aspect primitif et son point de fusion.

Ce corps a donné à l'analyse :

	gr
Matière employée.....	0,1848
Acide carbonique	0,5518
Eau	0,089

ou, en centièmes,

		$C^{16}H^{12}O^2$.
C.....	81,43	81,35
H.....	5,34	5,08

Le corps quinonique formé est donc la diméthylanthraquinone, et le carbure obtenu dans la réaction est le diméthylanthracène.

Comment ce dernier prend-il naissance?

La manière la plus simple d'expliquer sa formation est d'admettre que le chlorure de benzyle employé renfermait une certaine proportion de chlorure de xylyle (1).

Dans ce cas, la réaction du chlorure d'aluminium pourrait donner régulièrement deux molécules de chlorure de xylyle réagissant l'une sur l'autre avec perte de 2HCl, le carbure $C^{16}H^{14} = CH^3C^6H^3 = (CH^2)^2 = C^6H^5 - CH^3$, lequel à son tour, en perdant de l'hydrogène dans les distillations qui se font à une assez haute température, ou dans la réaction même, donnerait le diméthylanthracène

$$C^{16}H^{14} = CH^3 - C^6H^3 = (CH)^2 = C^6H^3 - CH^3.$$

Nous nous proposons de vérifier l'exactitude de cette interprétation de la réaction en opérant avec les divers chlorures de xylyle, pris à l'état de pureté.

Nous avons déjà constaté que les portions du chlorure de benzyle bouillant au-dessus de 180° donnent une pro-

(1) M. S. van Dorp a montré que le chlorure de xylyle obtenu par l'action du chlore à chaud sur le xylène du goudron de houille, et bouillant de 190° à 200°, chauffé avec l'eau à 210°, donne une huile aromatique qui, en passant sur de la pierre ponce chauffée au rouge, se transforme en diméthylanthracène. (*Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. V, p. 675.)

portion plus grande de diméthylanthracène que celles bouillant plus bas, et que le chlorure de xylyle brut en fournit abondamment.

CHLORURE DE XYLYLE ET BENZINE.

Le chlorure de métaxylyle, en réagissant sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, fournit le métabenzyltoluène bouillant de 268° à 270°; ce dernier est transformé par l'oxydation en acide métabenzoyle-benzoïque (1). On obtient le même acide directement par l'action de l'acide bromométatoluique sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium (*ibid.*).

CHLORURE DE BENZYLE ET MÉSITYLÈNE.

Cette réaction a fourni à M. E. Louïse le benzylmésitylène et le dibenzylmésitylène, carbures cristallisables dont le premier bout entre 300° et 303°, et fond à 31° (2).

CHLORURE D'ÉTHYLÈNE ET BENZINE.

M. Silva, ayant fait réagir le chlorure d'éthylène sur la benzine, a isolé comme produit principal un diphényléthane bouillant à 276°-277°, fondant à 52°,5-53°, qui est identique avec le dibenzyle. Ce dernier a, comme on sait, été obtenu par MM. Cannizzaro et Rossi, par l'action du sodium sur le chlorure de benzyle (3).

Il s'est formé dans la même réaction une petite quantité d'éthylbenzine, puis des produits bouillant plus haut que le dibenzyle et dont l'un est cristallisable; celui-là bout vers 340° (4).

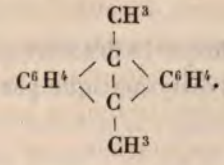
---

(1) SENFF, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCXX, p. 225.
(2) *Comptes rendus*, t. XCV, p. 1163.
(3) *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 607.
(4) *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXXVI, p. 25.

CHLORURE D'ÉTHYLIDÈNE ET BENZINE.

M. Silva a obtenu dans cette réaction un diphényléthane bouillant vers 270°, et en même temps, comme dans l'action du chlorure d'éthylène, de l'éthylbenzine (1).

MM. Angelbis et Auschütz ont trouvé, en même temps que le diphényléthane dissymétrique, un diméthylanthracène (2)



CHLORURE DE PROPYLÈNE ET BENZINE.

M. Silva a fait agir le chlorure de propylène sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. Il a obtenu un diphénylpropane bouillant entre 277° et 279° (3).

MÉTHYLCHLORACÉTOL ET BENZINE.

En faisant réagir ces deux corps l'un sur l'autre, dans les conditions ordinaires, M. Silva a obtenu un diphénylpropane bouillant à 281°. Il a isolé dans les produits de la même réaction un hydrocarbure bouillant à 304°, cristallisable, et un autre qui semble être un cumène et qui bout à 155° (4). Ce dernier peut avoir pris naissance aux dépens du diphénylpropane, qui aurait perdu un groupe C^6H^5 remplacé par H, ou encore par la transformation du méthylchloracétol en chlorure d'isopropyle,

(1) *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXXVI, p. 66.

(2) *Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XVII, p. 165.

(3) *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXXI, p. 2; *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 606.

(4) *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. XXXIV, p. 674.

qui peut avoir lieu en raison des actions réductrices qu'exercent certains carbures en présence du chlorure d'aluminium.

BROMURE DE STILBÈNE ET BENZINE.

On obtient un tétraphényléthane dissymétrique identique avec celui que donne le bromure d'éthylène bibromé dissymétrique et à celui que donne la β-benzopinacoline de Zincke (1).

Il semble probable que le bromure de stilbène est transformé en un dérivé dissymétrique par le chlorure d'aluminium.

DIBROMURE D'ACÉTYLÈNE ET BENZINE.

Cette réaction fournit du dibenzyle et une petite quantité d'anthracène (2).

TÉTRABROMURE D'ACÉTYLÈNE.

MM. Anschütz et Eltzbacher ont obtenu l'anthracène en faisant réagir le tétrabromure d'acétylène sur la benzine; 1^{mol} de tétrabromure réagit sur 2^{mol} de benzine,

$$2C^6H^6 + C^2H^2Br^4 = 4HBr + C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH \\ | \\ CH \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} C^6H^4.$$

L'éthane tétrabromé dissymétrique fournit, dans les mêmes conditions, un tétraphényléthane (3).

CHLORURE DE BENZYLE ET NAPHTALINE, IODURE D'ÉTHYLE, BROMURE DE PROPYLE, CHLORURE D'AMYLE ET NAPHTALINE.

M. Léon Roux a obtenu dans ces diverses réactions la benzylnaphtaline, l'éthylnaphtaline, la propylnaphtaline,

(1) Anschütz, *Berichte der deutsch. chem. Gesellsch.*, t. XVI, p. 2377.
(2) Anschütz, *Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XVI, p. 622.
(3) *Berichte der deutschen Chem. Gesellsch.*, t. XVI, p. 623 et 1435.

l'amylnaphtaline. Il a montré qu'il faut avoir soin d'ajouter une petite quantité de chlorure d'aluminium au mélange de la naphtaline, avec les chlorure, bromure et iodure alcooliques.

En opérant en sens inverse, c'est-à-dire en ajoutant le chlorure d'amyle au mélange de chlorure d'aluminium et de naphtaline, on n'obtient que de l'hydrure d'amyle accompagné d'isodinaphtyle (1).

BROMURE D'ÉTHYLÈNE ET TOLUÈNE.

On fait réagir 3 parties de bromure d'éthylène (de 15gr à 20gr), 15 parties de toluène et 1 partie d'aluminium en chauffant légèrement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide bromhydrique, puis on traite par l'eau et l'on distille.

A la distillation fractionnée, on sépare une partie bouillant de 295° à 310°. Il reste plus haut des produits qui cristallisent en partie. Après de nouveaux fractionnements, on isole une portion bouillant de 297° à 300°. C'est une huile à peu près incolore, légèrement jaunâtre. Les portions qui bouillent 5° ou 6° plus haut laissent déjà déposer des cristaux.

50gr de bromure d'éthylène ont fourni 25gr de ce produit.

Il a donné à l'analyse :

	gr
Matière	0,206
Acide carbonique	0,690
Eau	0,163

ou, en centièmes,

		Théorie ($C^{16}H^{18}$).
C	91,34	91,42
H	8,79	8,57

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 2e série, t. XL, p. 163. La première de ces réactions a été étudiée en commun par MM. L. Vincent et Roux, qui ont isolé deux benzylnaphtalines isomériques.

On a oxydé 5^{gr} de ce carbure avec un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique étendu. Après un temps très long (soixante-dix heures), on ne voit plus d'huile, mais une matière blanche solide, qu'on sépare par filtration, qu'on lave à l'eau et qu'on dissout dans l'ammoniaque. On filtre, puis on précipite par l'acide chlorhydrique. Le précipité amorphe blanc est soigneusement lavé, puis dissous dans un grand excès d'eau bouillante. Il cristallise par le refroidissement en petits prismes. Il est formé du mélange d'une partie difficilement soluble dans l'eau et d'une partie presque insoluble. La première cristallise dans l'eau et fond avant de se sublimer. Le sel d'ammoniaque précipite par le chlorure de baryum, mais pas complètement. Le mélange est soluble dans l'acide sulfurique concentré et se précipite par l'addition de l'eau.

L'acide obtenu se comporte donc comme un mélange d'acide isophtalique et d'acide téréphtalique.

Il a donné à l'analyse :

		gr
I.	Matière.....	0,157
	Acide carbonique.....	0,334
	Eau.....	0,055
II.	Matière.....	0,151
	Acide carbonique.....	0,321
	Eau.....	0,055

ou, en centièmes,

	I.	II.	Théorie $C^6H^4(CO^2H)^2$.
C.....	58,01	57,97	57,83
H.....	3,89	4,04	3,61

Le carbure était donc un paramétatolyléthane ou un mélange de diparatolyléthane et de dimétatolyléthane.

CHLOROFORME ET BENZINE.

Ayant constaté que les chlorures alcooliques réagissent sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium de manière que le radical alcoolique prenne la place d'un des atomes d'hydrogène de la benzine, nous nous sommes demandé comment réagiraient les chlorures renfermant un plus grand nombre d'atomes de chlore.

Nous avons opéré d'abord avec le chloroforme et nous avons reconnu facilement que la réaction est tout à fait analogue et que chacun des atomes de chlore du chloroforme est remplacé par une fois le groupe phényle de la benzine, de sorte que le produit est le *triphénylméthane*

$$CHCl^3 + 3C^6H^6 = CH(C^6H^5)^3 + 3HCl.$$

Les meilleures proportions à employer sont les suivantes : 1100^{gr} de benzine, 200^{gr} de chloroforme et 200^{gr} environ de chlorure d'aluminium, qu'on ajoute en quatre ou cinq fois pour éviter une réaction trop énergique. A la fin, on chauffe à l'ébullition la benzine pendant deux heures, pour achever la réaction. En recueillant l'acide chlorhydrique, on constate qu'il s'en dégage environ 130^{gr} au lieu de 183^{gr},4 qui correspondent théoriquement à une réaction complète. Même en faisant bouillir pendant beaucoup plus longtemps, on ne parvient pas à chasser tout le chlore du chloroforme et l'on tombe dans un inconvénient qui sera signalé plus bas, le chlorure d'aluminium réagissant à son tour sur le triphénylméthane formé, pour le décomposer.

On verse le produit brut dans l'eau, on décante et l'on distille : on obtient ainsi 280^{gr} d'un produit bouillant au-dessus de 156°, c'est-à-dire ne renfermant plus de benzine. Quand on chauffe ce liquide pour le distiller, on ne

voit rien passer avant 200°. Vers cette température, il se produit une réaction, accompagnée du dégagement d'une quantité notable d'acide chlorhydrique et d'un peu d'eau. Si l'on a fait bouillir préalablement le produit brut avec une solution étendue de soude caustique, on observe néanmoins le même phénomène à la distillation.

On sépare par la distillation fractionnée environ 40^{gr} de diphénylméthane (¹) et 150^{gr} de triphénylméthane.

Les autres produits bouillent principalement au-dessus de la température d'ébullition du triphénylméthane et peuvent en être séparés en partie par des distillations, en partie par des cristallisations dans l'alcool.

Il reste 50^{gr} d'un résidu noir charbonneux.

Le triphénylméthane est facile à purifier en se servant de la propriété qu'il a de donner avec la benzine une combinaison cristallisée. Cette combinaison se forme immédiatement sur le porte-objet du microscope lorsqu'on met la benzine en contact avec le triphénylméthane; elle présente des formes rhomboédriques qui, d'abord transparentes, deviennent bientôt opaques en perdant la benzine qu'elles renferment. Ces cristaux ne sont pas très solubles dans la benzine et peuvent être purifiés des carbures huileux qui y étaient mélangés par des lavages avec une petite quantité de benzine. On peut ensuite laisser effleurir les cristaux à l'air, ou bien chasser la benzine par distillation, et faire enfin cristalliser le triphénylméthane dans l'alcool. On l'obtient tout à fait pur et fondant à 94°.

(¹) La production du diphénylméthane a été signalée par MM. Em. et O. Fischer dans leur beau Mémoire « sur le triphénylméthane et la rosaniline » (*Liebig's Annalen*, t. CXCIV, p. 254; 1878). Dans nos premiers essais, faits sur une petite quantité de matière, nous nous étions contentés d'isoler le produit principal, sans étudier les produits accessoires. D'ailleurs, dans les conditions où nous opérions, il se formait beaucoup moins de diphénylméthane que dans celles indiquées par MM. Fischer.

Il a donné à l'analyse :

	gr
Matière employée.....	0,2115
Acide carbonique.....	0,7231
Eau.....	0,128

ou, en centièmes,

		Théorie ($C^{19}H^{16}$).
C.....	93,24	93,44
H.....	6,72	6,55

Le triphénylméthane est toujours accompagné d'une certaine quantité de diphénylméthane, ainsi que l'ont indiqué MM. E. et O. Fischer. Ces savants attribuent la formation de ce dernier composé à l'action réductrice qu'exercerait le chlorure d'aluminium. Cette manière de voir serait tout à fait d'accord avec la théorie que nous avons donnée des réactions qui se produisent sur les hydrocarbures en présence du chlorure d'aluminium. Nous avons admis qu'il se forme en très petite quantité et d'une manière transitoire un composé organométallique (avec la benzine, par exemple le composé C^6H^6, Al^2Cl^5), qui pourrait bien exercer une action réductrice, comme fait le zinc-éthyle. Nous avons de fait avec les corps nitrés observé des phénomènes qui rappellent les réductions exercées sur ces composés par le zinc-éthyle. Mais, avec les chlorures, nous avons en général constaté le remplacement pur et simple du chlore par le phényle ou par un groupe analogue.

Par contre, comme nous l'avons dit plus haut, même après une ébullition assez longue du mélange, on ne parvient pas à chasser à l'état d'acide chlorhydrique la totalité du chlore contenu dans le chloroforme. Il reste du chlore dans le produit traité par l'eau et quand on distille, vers 200°, on voit se produire un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Le produit distillé ne renferme pas de

chlore. Nous pensons que le composé $(C^6H^5)^2CClH$, produit intermédiaire dans la réaction qui donne le triphénylméthane, persiste en certaine proportion dans le produit brut, et se décompose en même temps qu'une certaine quantité de triphénylméthane. Il échange son chlore contre un atome d'hydrogène du triphénylméthane. Le triphénylméthane attaqué pourrait donner le corps $C^2(C^6H^5)^6$; mais la production d'une quantité considérable de matières goudronneuses indistillables semble indiquer que le groupe phényle est attaqué en cédant de l'hydrogène et en donnant des produits de condensation complexes.

Cette hypothèse de la formation du produit intermédiaire $CHCl(C^6H^5)^2$, que tout rend vraisemblable, nous a suggéré l'idée de quelques essais faits en vue de décomposer ce chlorure avant la distillation. Mais nous n'avons réussi à enlever complètement le chlore au mélange, ni en traitant celui-ci à l'ébullition, pendant longtemps, par le zinc et l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, ni en le faisant bouillir avec une dissolution de potasse.

Pour le dire tout de suite, la production du diphénylméthane a encore une autre cause : c'est l'action décomposante que le chlorure d'aluminium exerce sur le triphénylméthane comme sur beaucoup d'autres hydrocarbures. Nous reviendrons plus tard sur cette propriété curieuse du chlorure d'aluminium. Nous nous contenterons de citer ici des expériences faites avec le triphénylméthane, qui mettent hors de doute l'action qu'exerce sur lui le chlorure d'aluminium.

Si l'on chauffe le triphénylméthane pendant dix minutes environ, à la température de 120°, avec le tiers de son poids de chlorure d'aluminium, le carbure est presque entièrement décomposé. Par distillation avec la vapeur d'eau, on isole de la benzine, sans proportion appréciable de toluène; le résidu est un hydrocarbure renfermant seule-

ment des traces de chlore et qui a l'aspect de l'asphalte. Il se décompose entièrement à la distillation et le seul produit qu'on ait pu isoler est la benzine, qui s'est d'ailleurs produite en proportion notable.

Le triphénylméthane, chauffé pendant dix heures environ à une température inférieure à celle de l'ébullition de la benzine, avec 75 fois son poids de benzine et avec son poids de chlorure d'aluminium, a fourni plus du tiers de son poids de diphénylméthane. Il n'était pourtant pas encore tout à fait décomposé.

Sans nier la possibilité d'une réduction par le chlorure d'aluminium agissant en présence d'hydrocarbures aromatiques, nous croyons qu'il faut attribuer, dans la production du diphénylméthane, une influence prépondérante aux réactions que nous venons de signaler.

Il résulte évidemment de l'action décomposante que le chlorure d'aluminium exerce sur le triphénylméthane la nécessité de ne pas laisser ce produit trop longtemps, après sa formation, en contact avec l'agent qui a servi à le produire, c'est-à-dire qu'il ne faut pas trop prolonger la réaction.

Il est probable que c'est en bonne partie à cette cause qu'il faut attribuer les rendements, beaucoup moins favorables en triphénylméthane et plus forts en diphénylméthane, obtenus par MM. Fischer, qui ont conseillé de chauffer le mélange de benzine, de chloroforme et de chlorure d'aluminium pendant trente heures; 700^{gr} de chloroforme leur ont donné 200^{gr} de triphénylméthane et 140^{gr} de diphénylméthane. La même quantité de chloroforme, en opérant comme il a été indiqué plus haut, nous a fourni 500^{gr} de triphénylméthane et 120^{gr} de diphénylméthane.

L'emploi d'un chlorure d'aluminium altéré par l'humidité de l'air diminue aussi notablement le rendement et favorise la destruction des hydrocarbures formés.

Nous ajouterons encore que M. Schwarz (¹) a signalé la formation de tétraphényléthylène $C^2(C^6H^5)^4$ qui pourrait provenir de la décomposition du corps $CHCl(C^6H^5)^2$

$$2\,CHCl(C^6H^5)^2 = C^2(C^6H^5)^4 + 2\,HCl.$$

Nous pensons qu'il y a lieu de révoquer en doute ce fait, qui est du reste le seul, dans le travail de M. Schwarz, qui serait nouveau, malgré la prétention qu'il a eu de donner un « nouveau, procédé de préparation du triphénylméthane ». Nous obtenons bien, en opérant dans les mêmes conditions, des corps qui ressemblent aux siens, surtout quand la purification n'en est pas achevée; mais ce qu'il a pris pour le tétraphényléthylène est l'anthracène, son tétratolyléthylène est le diméthylanthracène, et nous soupçonnons que le corps obtenu par lui avec le xylène est le tétraméthylanthracène et probablement un mélange de plusieurs isomères.

Voici la comparaison des données de M. Schwarz avec celles qui correspondent aux propriétés des corps de la série de l'anthracène, dont nous avons observé la formation dans des conditions analogues.

Corps cristallisé en lamelles jaune clair, fondant à 204°, se sublimant facilement à 200°, très peu soluble dans l'alcool bouillant, beaucoup moins soluble dans la benzine que le triphénylméthane.

	Anthracène (théorie), point de fusion 213°.	Produit de M. Schwarz, ($CHCl^3$ sur C^6H^6).		Tétraphényléthylène, théorie $C^{26}H^{20}$.
C.....	94,38	94,03	93,88	93,97
H.....	5,63	5,93	5,91	6,03

Corps cristallisé en lamelles jaune plus foncé, un peu moins soluble, fond à 215°, commence à se sublimer à 180°–200°.

(¹) *Berichte der deutschen Chem. Gesellsch.*, t. XIV, p. 1516.

	Diméthylanthracène (théorie), fond à 225°.	Produit de M. Schwarz, $CHCl^3$ sur toluène.		Tétratolyléthylène, théorie $C^{30}H^{28}$.
C.....	93,20	92,68	92,67	93,60	92,79
H.....	6,80	7,21	7,00	6,89	7,21

M. Schwarz n'a d'ailleurs fait aucune expérience pour mieux caractériser ces corps ou pour faire ressortir leurs fonctions chimiques. Leur mode de préparation et de purification, leur aspect, leurs points de fusion, combinés avec les résultats des analyses suffisent pour nous convaincre de leur identité avec l'anthracène et avec le diméthylanthracène.

Nous avons, en collaboration avec M. C. Vincent, isolé dans les produits accessoires de la même réaction, c'est-à-dire du chloroforme sur la benzine, en employant les proportions indiquées plus haut, l'*anthracène* et le *phénylanthracène*, ce dernier en quantité prépondérante.

Les produits bouillant à une température élevée et cristallisables ont été repris à plusieurs reprises par la benzine et par l'alcool, ou dissous dans la benzine et précipités par l'alcool, de manière à séparer les produits plus ou moins solubles. Nous sommes parvenus à isoler ainsi une certaine proportion de triphénylméthane, puis un carbure beaucoup moins soluble en belles lamelles jaunes fondant à 154°, puis un autre moins soluble encore en lamelles jaune verdâtre fondant à 213°.

Le carbure fondant à 154° a donné à l'analyse les nombres suivants :

		gr
I.	Matière employée.....	0,194
	Acide carbonique.....	0,675
	Eau	0,1025
II.	Matière employée..... ...	0,195
	Acide carbonique.....	0,673
	Eau	0,100

ou, en centièmes,

	I.	II.	Théorie $C^{20}H^{14}$.
C.....	94,89	94,12	94,49
H.....	5,87	5,69	5,51

Ce carbure bout à 417° du thermomètre à hydrogène de l'un de nous.

On a pris sa densité de vapeur, dans l'azote, à la température d'ébullition de la vapeur de soufre, par le procédé de M. V. Meyer.

On a trouvé :

I.	Matière employée.....	$0^{gr},150$
	Azote recueilli à 17°,5 et sous la pression de $769^{mm},58$.....	$14^{cc},81$
	Densité.....	8,40
II.	Matière employée.....	$0^{gr},104$
	Azote recueilli à 18° et sous la pression de $769^{mm},58$.....	$9^{cc},7$
	Densité.....	8,90

Le carbure resté dans l'appareil, ayant été repris par la benzine et cristallisé dans l'alcool, avait encore son point de fusion de 154°.

La densité théorique du phénylanthracène est de 8,79. On comprend la formation de l'anthracène par l'action de 2^{mol} de chloroforme sur 2^{mol} de benzine; il se formerait ainsi un hydrure d'anthracène bichloré qui peut perdre HCl pour donner un anthracène chloré, lequel serait lui-même réduit en anthracène. Quant au phénylanthracène, sa production est probablement précédée de celle du bichlorure de benzylidène produit par l'action de 1^{mol} de chloroforme sur 1^{mol} de benzine. Ce chlorure, réagissant en même temps que 1^{mol} de chloroforme sur 2^{mol} de benzine, donnerait un hydrure chloré de phénylanthracène,

et, par la perte de HCl, le phénylanthracène

$$CHCl^3 + C^6H^6 = CHCl^2.C^6H^5 + HCl;$$

$$CHCl^3 + C^6H^5.CHCl^2 + 2C^6H^6 = C^6H^4 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CHCl \\ CH \\ | \\ C^6H^5 \end{matrix} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} C^6H^4 + 4HCl.$$

Nous avons, d'ailleurs, vérifié la nature du carbure ci-dessus en le soumettant à l'oxydation au moyen de l'acide chromique en solution dans l'acide acétique cristallisable. Nous avons trouvé qu'il fournit facilement le phényloxanthranol qui a été obtenu, comme on sait, par M. Baeyer en oxydant le phénylanthranol. Celui-ci provient lui-même de l'action des déshydratants et particulièrement de l'acide sulfurique sur la diphénylphtalide (¹). Le phényloxanthranol de M. Baeyer fond à 208°, celui que nous a fourni l'oxydation du phénylanthracène fond à 216°. Il a d'ailleurs, comme le corps décrit par M. Baeyer, la propriété de se dissoudre dans l'acide sulfurique en le colorant en pourpre. Il cristallise en petits prismes clinorhombiques et est accompagné d'un autre corps, soluble comme lui dans l'acide sulfurique avec une couleur rouge, mais qui fond à 192° et dont les cristaux sont orthorhombiques. Nous avons eu ce dernier jusqu'ici en trop petite quantité pour l'examiner plus complètement et pour l'analyser.

Lorsqu'on emploie beaucoup plus de chloroforme et moins de benzine que nous ne l'indiquons, on obtient surtout des produits liquides bouillant à une température plus élevée que le triphénylméthane. Ces produits n'ont pas encore été étudiés.

TÉTRACHLORURE DE CARBONE.

Le chloroforme nous ayant fourni le triphénylméthane, il semblait naturel de supposer que le tétrachlorure don-

(¹) BAEYER, *Liebig's Annalen*, t. CCII, p. 58.

nerait de même le tétraphénylméthane. Le tétrachlorure de carbone réagit, en effet, sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, comme le chloroforme, et, dans un premier essai fait en petit et ayant pour but principal de nous assurer que, d'une manière générale, les chlorures à plusieurs atomes de chlore réagissent comme ceux qui n'en renferment qu'un seul, nous avons obtenu une petite quantité d'un produit cristallin, fondant à 96° et qui nous avait donné à l'analyse des nombres se rapprochant plus de ceux exigés par la formule du tétraphénylméthane que de ceux du triphénylméthane (¹).

Nous avions trouvé :

	I.	II.
	gr	gr
Matière.....	0,220	0,2256
Acide carbonique....	0,7558	0,7758
Eau.....	0,1361	0,1396

ou, en centièmes,

	I.	II.	$C^{25}H^{20}$ (théorie).	$C^{19}H^{16}$ (théorie).
C.....	93,68	93,78	93,75	93,44
H.....	6,56	6,87	6,25	6,55

Ces nombres sont assez voisins de ceux du triphénylméthane pour que l'on ait pu avoir affaire, soit à ce corps, soit à un mélange avec le tétraphénylméthane. MM. Fischer, en étudiant cette réaction de plus près, ont reconnu qu'il se forme surtout du triphénylméthane. Ils n'ont pas réussi à isoler le tétraphénylméthane et ont même révoqué en doute l'existence de ce corps.

A la suite des observations de MM. Fischer, qui sont parfaitement exactes en ce qui concerne le produit principal et dans les conditions dans lesquelles ils ont opéré,

(¹) Nous avions trouvé pour le point d'ébullition du carbure 355° du thermomètre à air. Une fausse indication du Dictionnaire de Watts nous avait fait admettre que le corps examiné bouillait de 20° plus haut que le triphénylméthane.

nous avons repris l'étude de la réaction avec la collaboration de M. Camille Vincent.

Nous n'avons pas encore réussi à isoler d'une manière certaine le tétraphénylméthane, quoique plusieurs observations nous portent à admettre son existence. En tous cas, les produits de la réaction varient beaucoup avec la manière d'opérer, et, quoique ces recherches ne soient pas encore terminées, nous pouvons donner ici quelques résultats intéressants et définitifs.

On opère en mélangeant le tétrachlorure de carbone avec huit ou dix fois son poids de benzine bien sèche et en ajoutant par petites portions, dans un ballon à long col, environ son poids de chlorure d'aluminium. La réaction est vive et l'on arrête l'addition du chlorure d'aluminium quand on voit qu'elle se ralentit beaucoup.

L'opération, pour une cinquantaine de grammes de tétrachlorure, peut être terminée en un quart d'heure ou une demi-heure. Plus elle est rapide, moins on obtient de produits noirs indistillables.

On verse immédiatement, par portions, le contenu du ballon dans un vase renfermant beaucoup d'eau et on laisse en contact pendant assez longtemps en agitant, ou bien on fait bouillir pendant quelque temps dans un appareil à reflux; on sépare ensuite la plus grande partie de la benzine en distillant au bain-marie.

Le liquide restant dans l'appareil peut être traité de diverses manières.

Triphénylméthane. — Si on le distille, on voit passer d'abord une certaine quantité de benzine qu'il renferme encore, puis le thermomètre monte, et, vers 200°-250°, on remarque la production d'une notable quantité d'acide chlorhydrique; cette quantité est d'autant plus grande que le contact avec l'eau a été moins prolongé. Il passe ensuite un liquide qui cristallise dans le col de la cornue et qui est en grande partie formé de *triphénylméthane*. Ce

dernier peut être isolé en le combinant avec la benzine.

Triphénylcarbinol. — Si, au lieu de distiller, on abandonne le produit à lui-même, on le voit, au bout d'un certain temps, laisser déposer des cristaux durs, que l'on sépare par décantation de leur eau mère noire et que l'on exprime dans des doubles de papier joseph. Les eaux mères en laissent déposer une nouvelle portion et ainsi de suite, jusqu'à se solidifier presque entièrement, à la réserve d'une petite partie noire et huileuse. Les masses cristallines essorées sont dissoutes dans la benzine et abandonnées à l'évaporation. Quelquefois il faut les faire cristalliser plusieurs fois pour les avoir incolores. Elles finissent par se déposer en gros cristaux blancs, qui sont tantôt des prismes hexagonaux surmontés d'un rhomboèdre basé de 66°, 48 environ (angle des normales) et qui sont biréfringents à un axe positif; tantôt des combinaisons du dodécaèdre pentagonal, avec les faces du cube et de l'octaèdre régulier.

Les deux espèces de cristaux se rencontrent ensemble; ils ont le même point de fusion, 162°, 5, et les mêmes propriétés chimiques. Toutes deux sont du *triphénylcarbinol.* Cette dernière substance est donc dimorphe. Les prismes hexagonaux sont stables et restent transparents. Les dodécaèdres pentagonaux deviennent opaques au bout de quelques jours, de quarante-huit heures quelquefois, et l'on peut voir qu'alors ils sont formés d'un amas de prismes hexagonaux microscopiques, dont beaucoup sont parallèles et dont quelques-uns ont une autre orientation.

Nous pouvons ajouter, d'après des expériences récentes, mais que nous n'avons encore pu compléter, que le triphénylcarbinol cristallise dans l'acétone en prismes qui paraissent clinorhombiques et qui appartiennent peut-être à la forme décrite dans le Mémoire de M. Hémilian (¹);

(¹) *Berichte der deutschen Chem. Gesellsch.*, t. VIII, p. 1287.

celle-ci n'avait pas été retrouvée par les autres observateurs et son existence avait été révoquée en doute (¹).

Dans l'alcool, par évaporation lente ou par refroidissement, le triphénylcarbinol se dépose tantôt en lamelles hexagonales, modifiées quelquefois par les faces p et e^1, tantôt en rhomboèdres aigus de 110° ($e^{9/8}$). Nous n'avons jamais, avec ce dissolvant, observé de formes cubiques ou clinorhombiques.

Le triphénylcarbinol pur est distillable, mais il faut bien se garder, pour purifier le produit brut, de le soumettre à la distillation. Ce qui passe est formé essentiellement de triphénylméthane. L'hydrogène nécessaire pour produire ce dernier est sans doute emprunté au corps noir qui le souille. On a constaté la production d'eau

$$(C^6H^5)^3COH + H^2 = (C^6H^5)^3CH + H^2O.$$

La formation du triphénylcarbinol dans la réaction du tétrachlorure de carbone sur la benzine est aisée à comprendre : 3 atomes de chlore du tétrachlorure se remplacent facilement par des groupes phényle; le quatrième résiste beaucoup plus énergiquement. Le principal produit de la réaction est donc le corps $(C^6H^5)^3CCl$, c'est-à-dire l'éther chlorhydrique du triphénylcarbinol.

Celui-ci se transforme au contact de l'eau, comme l'a déjà fait voir M. Hémilian, en triphénylcarbinol. Cette transformation n'est pas immédiate, surtout en présence d'une forte proportion de benzine; ainsi s'explique le dégagement d'acide chlorhydrique à la distillation; car le chlorure se décompose à la distillation, au moins, quand il est impur, comme le triphénylcarbinol, et la décomposition de l'un et de l'autre fournit le triphénylméthane, qui est le produit principal de la distillation, comme nous l'avons déjà dit.

(¹) Groth, *Zeitschrift für Krystallographie*, t. V, p. 479.

Éther chlorhydrique du triphénylcarbinol. — Ce n'est pas là une simple hypothèse ; nous avons cherché à isoler, dans les produits de la réaction, l'éther chlorhydrique du triphénylcarbinol, et nous y avons réussi au moins dans une certaine mesure. Après avoir fait réagir le tétrachlorure de carbone sur la benzine, comme il a été dit plus haut, nous n'avons ajouté, au lieu de beaucoup d'eau, que la quantité nécessaire pour décomposer la proportion du chlorure d'aluminium employée, ou plutôt cette quantité, plus un léger excès d'eau. En distillant la benzine au bain-marie, puis laissant cristalliser et pressant rapidement les cristaux dans du papier joseph, nous avons obtenu des croûtes cristallines renfermant une certaine quantité de triphénylcarbinol, et, en outre, un corps chloré qui, en réagissant sur l'alcool, a fourni le triphénylcarbinolate d'éthyle, corps cristallisant en prismes clinorhombiques et fondant à 79°.

Celui-ci a donné à l'analyse :

	gr
Matière employée.....	0,228
Acide carbonique.....	0,731
Eau.....	0,147

ou, en centièmes,

		Théorie ($C^{21}H^{20}O$).
C.....	87,43	87,50
H.....	7,16	6,94

Il est facile à séparer du triphénylcarbinol ; il est beaucoup plus soluble dans la benzine, et susceptible de surfusion à un haut degré.

Le produit, obtenu comme il a été dit plus haut, renfermait donc l'éther chlorhydrique du triphénylcarbinol, qui a réagi suivant l'équation

$$(C^6H^5)^3CCl + C^2H^5OH = (C^6H^5)^3CO\,C^2H^5 + HCl.$$

Nous avions déjà, antérieurement à cet essai, remarqué

la production d'une petite quantité de ce corps quand nous reprenions par l'alcool le triphénylcarbinol brut. Sa production est facile à expliquer par la présence, dans ce dernier, d'une certaine proportion d'éther chlorhydrique du triphénylcarbinol.

Les croûtes cristallines renfermant cet éther chlorhydrique, conservées à l'air, perdent de l'acide chlorhydrique et se transforment entièrement en triphénylcarbinol.

Triphénylcarbinolate de méthyle. — Nous avons également réussi, par l'action de l'alcool méthylique sur le produit brut de la réaction, à obtenir le triphénylcarbinolate de méthyle.

On a fait pour cela réagir rapidement 30^{gr} de chlorure d'aluminium, sur le mélange de 30^{gr} de tétrachlorure de carbone avec 200^{gr} de benzine, puis on a ajouté 7^{gr} d'eau. On a laissé reposer pendant une heure, puis ajouté peu à peu un excès d'alcool méthylique pur. On a distillé au bain-marie. Il est resté un liquide noir qui, par le refroidissement, a laissé déposer des cristaux. Ceux-ci ont été exprimés et repris par l'alcool méthylique avec addition d'un peu de noir animal. L'alcool a laissé déposer par évaporation des produits liquides, qui ont fini par se prendre en masse, et alors, dans la solution alcoolique surnageante, il s'est formé des cristaux en lamelles indistinctes. Celles-ci fondent à 82°.

C'est l'éther méthylique du triphénylcarbinol, formé suivant l'équation

$$(C^6H^5)^3CCl + CH^3OH = (C^6H^5)^3CO\,CH^3 + HCl.$$

Ses propriétés ressemblent beaucoup à celles du composé éthylique.

L'analyse a donné :

	gr
Matière.....	0,216
Acide carbonique.....	0,693
Eau	0,132

ou, en centièmes,

		Théorie ($C^{20}H^{15}O$).
C.....	87,50	87,30
H.....	6,78	6,56

Avec l'alcool amylique, la réaction ne se passe pas de même. Il se dégage bien, lorsqu'on chauffe, de l'acide chlorhydrique, mais le produit distillé renferme surtout du triphénylméthane.

Benzophénone. — La réaction du tétrachlorure de carbone sur la benzine ne va pas d'un coup jusqu'au remplacement de 3 atomes de chlore; il se forme d'abord des produits intermédiaires. La production passagère du chlorure $(C^6H^5)^2CCl^2$, qui n'est autre que le diphénylméthane dichloré, peut être facilement mise en évidence. En opérant comme il a été dit plus haut, mais très rapidement et en employant un peu moins de chlorure d'aluminium, puis en séparant les produits par la cristallisation, après traitement par l'eau, on obtient, en même temps que le triphénylcarbinol, de la benzophénone, facilement reconnaissable par son point de fusion et par sa forme cristalline orthorhombique et hémiédrique. Nous avons réussi à la séparer du triphénylcarbinol par cristallisation dans la benzine et dans l'alcool.

Il résulte de tous ces faits que l'action du tétrachlorure de carbone sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium consiste dans le remplacement successif des atomes de chlore par des groupes phényle. Néanmoins le quatrième atome est beaucoup plus difficilement remplaçable que les autres par le groupe phényle, dans les conditions de l'expérience. Lorsque l'on continue à chauffer, ou que l'on ajoute une plus grande proportion de chlorure d'aluminium, intervient l'action décomposante de ce réactif, que nous avons déjà mise en évidence, et il se forme des produits dont nous n'avons pas encore achevé l'étude.

CHLOROPICRINE ET BENZINE.

La chloropicrine $CAzO^2Cl^3$ a donné à M. Elbs, en présence du chlorure d'aluminium et de la benzine, du triphénylcarbinol, du triphénylméthane et très peu de diphénylméthane.

La chloropicrine réagit de même sur le phénol, en donnant l'aurine $(C^6H^4OH)^2C^6H^4CO$. Avec la naphtaline, elle donne le trinaphtylcarbinol (1).

BENZINE CHLORÉE ET AUTRES CHLORURES ET BROMURES RENFERMANT LE CHLORE ET LE BROME DANS LE NOYAU CENTRAL BENZÉNIQUE.

La benzine monochlorée ne réagit pas sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium; même à chaud et à la suite d'une longue ébullition, après traitement par l'eau, on isole les deux corps, sans qu'il se soit fait, en quantité sensible, le produit de leur réaction réciproque, qui devrait être le diphényle.

Le parabromotoluène ne réagit pas plus facilement sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

Il semble donc que nous avons là un moyen de distinguer les atomes de chlore des chaînes latérales de ceux contenus dans le noyau benzénique. Néanmoins, avant de tirer cette conclusion d'une manière générale, des expériences plus nombreuses seraient nécessaires.

Dans certains cas, même quand le chlore n'est pas contenu dans le noyau benzénique, quand il est en présence de l'oxygène et d'un autre atome de chlore (chlorure d'acétyle chloré, *voir* plus loin), la réaction ne porte que sur l'atome de chlore voisin de l'oxygène et il se forme du méthylbenzoyle monochloré et non du benzoyle-benzyle, comme le faisaient prévoir les analogies. Il faut que les conditions dans lesquelles cette réaction a lieu soient pré-

(1) *Berichte der deutsch. Chem. Ges.*, t. XVI, p. 1274.

cisées avant qu'on puisse établir une règle générale rattachant l'action du chlorure d'aluminium à la place occupée dans la molécule par le chlore.

Par contre, la benzine chlorée se comporte comme la benzine elle-même en présence des chlorures alcooliques et du chlorure d'aluminium.

Un mélange de chlorure de benzyle avec un excès de benzine monochlorée, additionné d'une petite quantité de chlorure d'aluminium, réagit déjà à froid avec un abondant dégagement d'acide chlorhydrique, qui s'accélère encore lorsqu'on chauffe un peu.

A la distillation, il passe après la benzine chlorée non attaquée un liquide bouillant de 300° à 310°, qui a les propriétés d'un diphénylméthane chloré. Plus haut, on recueille une petite quantité d'un corps cristallisable en lamelles, qui semble être un dérivé anthracénique.

CHLORURES D'ACIDES.

Les chlorures d'acides réagissent sur les carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium, comme les chlorures d'alcools, et fournissent des acétones. C'est là un excellent procédé de préparation de ces derniers corps; il est de beaucoup préférable à la distillation sèche d'un sel ou d'un mélange de sels; cette dernière fournit en effet toujours des mélanges de produits que l'on est obligé de séparer par des distillations fractionnées très multipliées, et sans être bien sûr finalement d'avoir un produit tout à fait pur. L'action des chlorures acides sur la benzine, par exemple, ne fournit que l'acétone cherchée, mélangée seulement avec des produits bouillant d'ordinaire à une température très élevée et faciles à en séparer. Pour la benzophénone en particulier, on l'obtient au moyen de l'oxychlorure de carbone, dans un état de grande pureté et telle qu'elle peut avantageusement servir, comme l'a fait voir l'un de nous,

à la détermination du point fixe du thermomètre correspondant à son ébullition.

CHLORURE D'ACÉTYLE.

Le chlorure d'acétyle réagit facilement à chaud en présence du chlorure d'aluminium sur la benzine. Lorsque le dégagement d'acide chlorhydrique se ralentit, on verse le produit dans l'eau, on décante et l'on distille comme d'habitude. On recueille une notable proportion d'un produit bouillant vers 200° et restant liquide à la température de zéro degré, jusqu'au moment où on le touche avec une parcelle de méthylbenzoyle cristallisé. Il possède d'ailleurs l'odeur caractéristique et toutes les propriétés de ce corps.

La réaction est exprimée par la formule

$$CH^3COCl + C^6H^6 = C^6H^5\text{-}COCH^3 + HCl.$$

CHLORURE D'ACÉTYLE CHLORÉ.

En faisant réagir à chaud le chlorure d'acétyle chloré sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium et en traitant le produit de la manière ordinaire, on obtient une matière solide irritant fortement les yeux, fondant à 56°, à 53° après cristallisation dans l'alcool, et bouillant à 241°-242°.

Ce corps est identique avec le méthylbenzoyle (acétophénone) chloré obtenu pour la première fois par M. Graebe (*Berichte,* t. IV, p. 35), qui fond à 58°-59° et bout à 244°-245° (Staedel, *Ber.,* t. X, p. 1830).

Nous avons fait un dosage de chlore et trouvé les nombres suivants :

Matière employée.....	$0^{gr},242$
Chlorure d'argent.....	$0^{gr},236$

ou, en centièmes,

		Théorie.
Cl.....	23,15	22,98

On a chauffé le méthylbenzoyle chloré au bain d'huile à 120° dans un appareil à reflux avec de la benzine et du chlorure d'aluminium, jusqu'à ce qu'il ne se dégageât plus d'acide chlorhydrique. On a retrouvé le produit inaltéré. Le deuxième atome de chlore, celui qui dans le chlorure d'acétyle est substitué dans le méthyle, n'est donc pas enlevé dans ces conditions, et l'on ne peut pas obtenir de la sorte, comme on aurait pu s'y attendre, le benzyle-benzoyle

$$C^6H^5CH^2-CO-C^6H^5.$$

CHLORURE DE BUTYRYLE ET BENZINE.

M. Burcker a préparé le phénylbutyryle, ou propylbenzoyle, par l'action du chlorure de butyryle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

100 parties de benzine, 10 parties de chlorure de butyryle, 15 à 20 parties de chlorure d'aluminium ont donné de 7,5 à 8 parties d'acétone mixte (1).

CHLORURE DE BENZOYLE ET ÉTHYLBENZINE; MÊME CHLORURE ET MÉTAXYLÈNE.

M. Söllscher a préparé par cette réaction l'éthylbenzophénone, et par la deuxième, la diméthylbenzophénone (2).

CHLORURE DE BENZOYLE ET MÉSITYLÈNE.

M. Louïse (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 499) a préparé ainsi le benzoyle-mésitylène.

CHLORURE DE BENZOYLE ET DIPHÉNYLE.

M. A. Wolf a fait réagir le chlorure d'aluminium sur un mélange de diphényle et de chlorure de benzoyle.

Il a obtenu un corps cristallisable fondant à 213°, qui a

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXVI, p. 466.
(2) *Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XVI, p. 1680.

une composition répondant à la formule $C^{12}H^{8}(CO\text{-}C^{6}H^{5})^{2}$; c'est le dibenzoyle-diphényle.

L'acide iodhydrique et le phosphore rouge le transforment en dibenzyle-diphényle, lamelles blanches brillantes qui fondent à 113°.

Il a isolé également une autre acétone cristallisable, plus soluble dans l'alcool, fondant à 106°, et dont la composition correspond à la formule $C^{12}H^{9}\text{-}COC^{6}H^{5}$; c'est-à-dire du benzoyldiphényle (1).

CHLORURES DES ACIDES TOLUIQUES ET BENZINE.

MM. Ador et Rilliet ont étudié les produits que l'on obtient en faisant réagir sur la benzine, en présence du chlorure d'aluminium, les chlorures des trois acides toluiques.

Le chlorure de l'acide 1,4 donne une acétone cristallisant en aiguilles qui fondent à 50° et qui bouillent à 311°-312°. C'est la même que l'on obtient par l'action du chlorure de benzoyle sur le toluène. Fond à 51°, bout à 318°-321°.

Traitée par la potasse, elle fournit un acide toluique fondant à 177°-178°, comme celui qui avait servi à la préparation du chlorure.

Le chlorure de l'acide 1,3 a donné une acétone bouillant de 305° à 311° et des cristaux d'anthraquinone.

Le chlorure de l'acide orthotoluique s'est transformé en une acétone bouillant à 306°-307° liquide et laissant dégager un peu d'eau à la distillation. En la chauffant pendant huit jours à l'ébullition, on obtient de l'anthracène en abondance (2).

---

(1) *Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XIV, p. 2031.
(2) *Berichte*, t. XII, p. 2298.

CHLORURE PHÉNYLACÉTIQUE ET BENZINE, TOLUÈNE, ETC.

Cette réaction fournit la désoxybenzoïne (1).

Le même chlorure, réagissant sur le toluène, a fourni à M. Mann une méthyldésoxybenzoïne (2).

M. Söllscher a préparé de même avec l'éthylbenzine l'éthyldésoxybenzoïne, avec le métaxylène la diméthyldésoxybenzoïne (3).

CHLORURE DE BENZOYLE ET NAPHTALINE.

M. L. Roux a préparé par cette réaction deux benzoylenaphtalines isomériques (expériences inédites).

CHLORURE DE PHÉNYLACÉTYLE ET NAPHTALINE.

MM. Graebe et Bungener ont obtenu une acétone mixte, le benzylnaphtyle-carbonyle, par l'action du chlorure phénylacétique sur la naphtaline, employée à molécules égales et additionnés peu à peu de chlorure d'aluminium. L'acétone cristallise en tables fusibles à 57°.

Le carbure que l'on obtient par la réduction de cette acétone, au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore, a donné une petite quantité de chrysène quand on l'a fait passer dans un tube chauffé au rouge (4).

CHLORURE DE BENZOYLE ET BENZINE.

On mélange du chlorure de benzoyle avec un grand excès de benzine (8 à 10 fois son poids), et l'on ajoute peu à peu du chlorure d'aluminium. Il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance et bientôt l'odeur du chlorure de benzoyle disparaît. Après traitement par

(1) GRAEBE et H. BUNGENER, *Berichte*, t. XII, p. 1079.
(2) *Berichte*, t. XIV, p. 1645.
(3) *Berichte*, t. XV, p. 1680.
(4) *Berichte*, t. XII, p. 1078.

l'eau, on voit à la distillation le produit principal passer vers 305°.

Dissous dans l'alcool additionné d'un peu d'éther, il a fourni de beaux cristaux orthorhombiques et hémièdres de benzophénone. Nous avons pu retrouver sur ces cristaux les angles que l'un de nous avait observés anciennement sur des cristallisations faites avec de la benzophénone préparée par M. Chancel et que nous devons à l'obligeance de ce savant chimiste.

CHLORURE DE BENZOYLE ET DUROL (1).

Le chlorure de benzoyle réagit facilement sur le durol (tétraméthylbenzine) en présence du chlorure d'aluminium et fournit l'acétone mixte correspondante.

85gr de durol obtenu par l'action du chlorure de méthyle sur le toluène, en présence du chlorure d'aluminium, bouillant de 193° à 195° (baromètre, 725mm), ont été dissous dans un excès de chlorure de benzoyle à chaud.

100gr de chlorure d'aluminium y ont été ajoutés par petites portions en élevant peu à peu la température jusqu'à 120°. Il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique.

On verse le produit de la réaction encore chaud dans l'eau; puis on filtre pour séparer la solution aqueuse du produit qui s'est solidifié.

La liqueur aqueuse agitée avec l'éther n'a rien abandonné à celui-ci. La partie solide restée sur le filtre, traitée d'abord par la soude étendue, puis dissoute dans le toluène et filtrée, a été soumise à la distillation fractionnée. A la deuxième rectification, le produit passe entre 343° et 343°,5 (baromètre à 725mm) du thermomètre à hydrogène de l'un de nous.

Il fond à 119° et le thermomètre plongé dans la substance marque 117°,2 pendant qu'elle cristallise.

(1) Cette partie du travail a été faite en collaboration avec M. Ador.

L'analyse a donné :

	gr
Matière.....	0,2509
Acide carbonique.....	0,789
Eau.....	0,1683

ou, en centièmes,

		Théorie $C^{17}H^{18}O$.
C.....	85,76	85,71
H.....	7,45	7,56

On a donc bien obtenu, comme on s'y attendait, l'acétone

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}C^6H(CH^3)^4 = C^{17}H^{18},$$

qu'on peut appeler *phényldurylcarbonyle* ou *durylbenzoyle*, en désignant par le mot *duryle* le résidu monoatomique du durol auquel a été enlevé un atome d'hydrogène du noyau benzénique.

Cette acétone est très soluble dans l'alcool chaud, dont elle se sépare, par le refroidissement, en petits prismes aciculaires.

En même temps que ce produit, nous en avons obtenu un autre, presque insoluble dans l'alcool bouillant, soluble dans la benzine, qui la laisse déposer en petits prismes fusibles à 269°-270°, sublimables à une température plus élevée, mais se décomposant partiellement avec perte d'eau, lorsqu'on les fait bouillir. Leur point d'ébullition est situé au-dessus de 380°.

Ce corps est la diacétone

$$C^6(CH^3)^4(COC^6H^5)^2 = C^{24}H^{22}O^2,$$

que l'on peut appeler *durène-dicarbonyldiphényle* ou plus simplement *durène-dibenzoyle*, en appliquant le nom de *durène* au résidu diatomique du durol auquel on a enlevé les deux atomes d'hydrogène benzéniques qu'il renferme.

L'analyse a donné :

	gr
Matières	0,254
Acide carbonique	0,7847
Eau	0,1467

ou, en centièmes,

		Théorie ($C^{24}H^{22}O^2$).
C	84,27	84,21
H	6,41	6,43

Cette acétone s'obtient d'ailleurs facilement en traitant le durylbenzoyle par le chlorure de benzoyle en présence du chlorure d'aluminium à 150° environ.

Il est utile de rappeler ici que la benzophénone, traitée de la même manière, n'entre pas en réaction. L'attaque semble donc facilitée par la présence des groupes méthyle.

Le *durène-dibenzoyle*, traité à la température de son ébullition par la potasse fondue, se dédouble en acide benzoïque (fondant à 121°,5) et durol. Nous n'avons pas obtenu une quantité appréciable des acides $C^6(CH^3)^4(CO^2H)^2$ ou $C^6(CH^3)^4COC^6H^5,CO^2H$.

Il semble que plus ces acétones complexes renferment de groupes méthyle, plus, dans leur décomposition sous l'action de la potasse fondante, le carbonyle tend à rester uni au radical le plus simple. C'est ainsi que les *tolylbenzoyles* donnent les acides toluiques et que les *xylylbenzoyles*, quoique donnant encore une certaine quantité d'acides xyliques, fournissent des résultats bien moins nets.

Le durène-benzoyle, dissous dans l'acide acétique et oxydé par le permanganate de potasse, se brûle presque entièrement et ne fournit qu'une très petite quantité d'un acide visqueux.

On a essayé sans succès de prendre sa densité de vapeur à la température d'ébullition du sulfure de phosphore,

par la méthode de M. V. Meyer (déplacement d'un certain poids d'alliage fusible de Wood). Le produit se décompose à cette température.

Durylbenzoyle. — On a réussi, par contre, à prendre la densité de vapeur du durylbenzoyle dans la vapeur de soufre. On a trouvé :

Substance	$0^{gr},0384$
Alliage employé	247^{gr}
Reste de l'alliage après l'opération	149^{gr}
Baromètre réduit	$717^{mm},4$
Colonne effective	38^{mm}
Capacité du vase	$0^{cc},7$
Température du laboratoire	20°

d'où l'on tire D = 8,17. La théorie exige 8,22 pour $C^{17}H^{18}O$.

La fusion du durylbenzoyle avec la potasse ne fournit pas autre chose que de l'acide benzoïque et du durol.

Lorsqu'on traite 1 partie de l'acétone par 2 parties d'un mélange à poids égaux d'acide sulfurique et d'acide azotique concentrés, en refroidissant, on voit se produire une vive réaction. Il n'y a pas d'oxydation; il se forme un produit nitré qui est insoluble dans l'eau et partiellement soluble dans l'alcool. La portion soluble, comme la portion insoluble, fondues avec la potasse, se décomposent sans donner d'acide.

En laissant tomber par petites portions dans le brome le durylbenzoyle pulvérisé, on constate qu'il se dissout avec dégagement de chaleur et production d'une faible quantité d'acide bromhydrique. On laisse réagir pendant un quart d'heure; on distille ensuite la plus grande partie du brome en ayant soin de ne pas élever beaucoup la température, de peur d'obtenir des produits de substitution supérieurs. Il reste une masse cristalline imbibée de brome et, d'après ce qu'avaient fait supposer des essais antérieurs, de bro-

mure de benzoyle. Pour s'assurer de la présence de ce dernier, on a chauffé le mélange avec de l'alcool dans un appareil à réfrigérant ascendant. Au bout d'un temps suffisant, on a distillé une partie de l'alcool. Après le refroidissement, il s'est déposé des cristaux que l'on a séparés par filtration. L'alcool filtré fournit à la distillation une huile qui passe vers 211° et n'est autre chose que du benzoate d'éthyle. Cet éther saponifié a fourni de l'acide benzoïque fondant à 122°.

La réaction se produit donc suivant l'équation

$$C^6H(CH^3)^4, CO, C^6H^5 + 2Br = C^6H(CH^3)^4Br + C^6H^5COBr.$$

Le dégagement d'acide bromhydrique, qui a lieu surtout pendant la distillation du brome, indique une véritable substitution, qui transforme le monobromodurol en bibromodurol. En effet, ce dernier est le produit principal qui s'isole facilement en reprenant par l'alcool la portion cristalline restée sur le filtre.

Les premiers cristaux déposés sont du bibromodurol fondant à 202-203°. Il se sépare ensuite des aiguilles, fusibles à une température inférieure, que l'on a cru d'abord être le monobromodurol, mais qui paraissent être plutôt des produits de substitution du durylbenzoyle. Après les cristaux, il se sépare une huile; celle-ci, traitée par le brome, a fourni des cristaux presque insolubles dans l'alcool bouillant, fondant à 224°-225° et qui ont donné à l'analyse :

		Théorie ($C^{17}H^{14}Br^4O$).
C.....	31,78	32,22
H.....	2,73	2,05
Br.....	62,38	63,19

L'huile elle-même distille sans dégagement d'acide bromhydrique et fournit des cristaux peu solubles dans l'alcool, qui les laisse déposer sous la forme d'aiguilles fusibles à 190°-195°.

La réduction du durylbenzoyle a donné les résultats suivants : on a chauffé 5^{gr} de la substance, en tube scellé, à 200°-240° pendant neuf heures, avec 6^{gr} d'acide iodhydrique bouillant à 127° et $1^{gr},2$ de phosphore. En ouvrant le tube, on a constaté une forte pression. On a ajouté de l'eau au mélange, filtré, repris par l'éther et évaporé à siccité. Les produits n'ont pu être séparés par distillation fractionnée; mais, soumis à une sublimation, à la température du bain-marie, dans un courant d'acide carbonique, ils laissent un produit non volatil fusible vers 55° et renfermant C = 89,84, H = 8,89 pour 100. Ce produit renferme donc encore une petite quantité d'oxygène; traité par le sodium à 60° pour le lui enlever, il devient entièrement solide à 60°. On reprend par l'alcool, et l'on obtient un hydrocarbure cristallisant en aiguilles fusibles à 60°,5 et bouillant vers 310° (baromètre à 716^{mm}).

L'analyse a donné :

	gr
Substance	0,2446
Acide carbonique	0,8158
Eau	0,1948

soit, en centièmes,

		Théorie ($C^{17}H^{20}$).
C	90,96	91,08
H	8,85	8,93

C'est donc bien le carbure $CH(CH^3)^4, CH^2, C^6H^5$ dérivé du durylbenzoyle par substitution de 2H à O.

Le produit, qui est sublimable au bain-marie, contient deux substances, dont la plus volatile fond à 77°,5 et se sublime en aiguilles terminées en fer de lance. Elle est assez soluble dans l'alcool chaud et s'en sépare, par le refroidissement, en grandes lames nacrées. Chauffée avec du sodium et cristallisée dans l'alcool, elle se présente en prismes courts et épais fondant à 85°. La partie la moins

volatile du produit sublimé est cristalline et fond à 120°. Chauffée dans du sodium, elle donne des cristaux minces rhombiques, fondant à 60°.

OXYCHLORURE DE CARBONE (1).

M. Berthelot et d'autres expérimentateurs ont montré que, malgré des assertions contraires, l'oxychlorure de carbone ne réagit pas sur la benzine dans les conditions qui avaient été réalisées jusqu'ici. Il n'en est pas de même en présence du chlorure d'aluminium. Dans ce cas, la réaction se produit avec la plus grande facilité et à la température ordinaire ; il ne se forme que très peu de produits accessoires: mais le produit principal n'est pas le chlorure de benzoyle, c'est la benzophénone. Au lieu d'être exprimée par l'équation

$$C^6H^6 + COCl^2 = C^6H^5,CO,Cl + HCl.$$

la réaction répond pour la plus grande partie à la suivante :

$$2C^6H^6 + COCl^2 = (C^6H^5)^2CO + 2HCl.$$

On ne peut pas s'en étonner, puisque, comme on vient de le voir, le chlorure de benzoyle se transforme facilement en présence de la benzine additionnée de chlorure d'aluminium en benzophénone.

Pour isoler une proportion appréciable du chlorure de benzoyle qui évidemment s'est formée tout d'abord, il est nécessaire de sacrifier une portion de l'oxychlorure de carbone en interrompant la réaction longtemps avant qu'elle soit complétée.

Celle-ci, quoique donnant une certaine quantité de chlorure de benzoyle et par suite d'acide benzoïque, ne fournit pas un procédé pratique pour la préparation de

(1) Cette partie de notre travail a été faite en collaboration avec M. Ador.

cet acide. Pour la benzophénone au contraire, il permet de l'obtenir en aussi grande abondance qu'on veut.

L'oxychlorure de carbone a été préparé de la manière ordinaire en faisant agir le chlore sur l'oxyde de carbone au soleil. On a enlevé l'excès de chlore en faisant passer le gaz au soleil, dans de la benzine et ensuite sur du zinc en tournure. Le gaz traversait une série de flacons renfermant de la benzine additionnée de chlorure d'aluminium. Les opérations duraient de quatre à six heures. A la fin, chacun des flacons, et particulièrement le premier, renfermait de la benzophénone en dissolution. Il est facile d'isoler celle-ci en traitant par l'eau pour dissoudre le chlorure d'aluminium et en distillant la benzine après lavage à la potasse. La benzophénone n'est accompagnée que d'une très petite quantité d'une matière huileuse qui bout à une température plus élevée et qui pourrait être un dérivé du thiophène, corps qui n'était pas encore connu lorsque nous avons fait ce travail.

La benzophénone est purifiée par des cristallisations répétées dans l'alcool; néanmoins, on ne l'obtient pas ainsi tout à fait pure; elle fond de 2° ou 3° plus bas que la benzophénone pure et donne à l'analyse une perte de 1 à 2 pour 100 de carbone. On n'a réussi à la préparer dans un état complet de pureté qu'en se fondant sur une remarque faite relativement à la solubilité dans l'alcool étendu de la matière huileuse, qui est moindre que celle de la benzophénone. On a donc ajouté à la solution alcoolique de la benzophénone de petites quantités d'eau et l'on a séparé les premiers précipités. Les derniers ont fourni le produit pur fondant à 46°, bouillant de 296° à 297° (250° non plongés dans la vapeur).

Elle a donné à l'analyse :

	gr
Matière	0,1972
Acide carbonique	0,6182
Eau	0,0944

ou, en centièmes,

		Théorie ($C^{13}H^{10}O$).
C.....	85,50	85,71
H.....	5,33	5,49

On a réussi à l'obtenir plus pure encore en fondant alors à 47°,8, en la chauffant à 250° avec 10 pour 100 d'acide sulfurique concentré, ou en la faisant bouillir avec de l'acide additionné de deux fois son poids d'eau. Le produit plus oxygéné est détruit dans ces conditions ; lavée à l'eau et cristallisée, la benzophénone est pure.

On a trouvé pour la densité de vapeur, par le procédé V. Meyer, dans la vapeur de soufre :

Matière.....	$0^{gr},114$
Volume d'air à 13° et à $713^{mm},15$.	$15^{cc},8$
Température du baromètre....	7°,6

d'où

Densité.....	6,33
Théorie.....	6,29

En opérant au rouge sombre dans l'azote, on a trouvé :

Matière.....	$0^{gr},0986$
Azote à 11° et à $737^{mm},5$.....	$12^{cc},9$
Température du baromètre ...	6°,7

d'où

Densité.....	6,4

La forme cristalline a d'ailleurs été trouvée identique avec celle de la benzophénone provenant de la distillation du benzoate de calcium.

En opérant comme on vient de l'indiquer, on n'a obtenu que des traces d'acide benzoïque. Afin d'en obtenir davantage et de mettre ainsi en évidence les deux phases de la réaction, on a essayé de mettre la benzine en présence d'une plus forte proportion d'oxychlorure de carbone. On

y a réussi en condensant ce gaz dans la benzine refroidie. On ne peut pas de prime abord refroidir la benzine au-dessous de son point de cristallisation; mais, à mesure qu'elle se charge d'oxychlorure, son point de fusion s'abaisse, et finalement elle peut rester liquide dans un mélange de glace et de sel marin. Il n'y a donc aucune limite à la quantité d'oxychlorure qu'un poids donné de benzine peut condenser. On peut aussi concentrer une solution étendue d'oxychlorure de carbone dans la benzine en faisant cristalliser une partie du dissolvant par un froid énergique. Presque tout l'oxychlorure reste dans la partie liquide.

L'absorption de l'oxychlorure par le toluène et par le xylène se fait dans des conditions encore plus favorables. Il est facile d'obtenir l'oxychlorure liquide pur en se servant pour le condenser tout d'abord d'un hydrocarbure à point d'ébullition élevé et distillant ensuite la solution, pour recueillir l'oxychlorure dans un récipient refroidi à zéro.

Pour essayer d'obtenir l'acide benzoïque, on a pris 200^{gr} de benzine tenant en dissolution 110^{gr} d'oxychlorure de carbone et l'on y a ajouté successivement, par petites portions, 72^{gr} de chlorure d'aluminium. La réaction a commencé à la température ordinaire et s'est continuée sans dégagement de chaleur. Le dégagement d'acide chlorhydrique a été tout à fait régulier. La fiole où se faisait la réaction a été refroidie avec de l'eau dans laquelle on mettait de temps à autre un morceau de glace, pour diminuer autant que possible l'entraînement de l'oxychlorure par l'acide chlorhydrique. Si l'on vient à refroidir jusqu'à zéro, on arrête la réaction. Celle-ci a duré en tout vingt heures. Au bout de ce temps, l'addition d'une nouvelle portion de chlorure d'aluminium n'a plus provoqué de réaction. Le produit a été traité par l'eau et la benzine surnageante lavée avec la potasse, puis celle-ci a été distillée pour isoler

la benzophénone. On a obtenu ainsi 76^{gr} de benzophénone presque pure et 2^{gr} d'un produit bouillant plus haut. On n'a trouvé que des traces d'acide benzoïque.

Le rendement en benzophénone a été relativement plus grand dans une autre opération où l'on a employé de la benzine beaucoup moins chargée d'oxychlorure.

Lorsqu'on a soin de ne pas laisser la réaction s'achever complètement, on obtient un résultat plus favorable au point de vue de l'acide benzoïque, quoique la proportion de ce dernier ne soit jamais bien considérable.

On a laissé réagir pendant quarante-cinq minutes 30^{gr} de chlorure d'aluminium sur le liquide obtenu en extrayant par cristallisation 115^{gr} de benzine de la solution de 25^{gr} d'oxychlorure dans 200^{gr} de benzine, après quoi on a ajouté de l'eau. La benzine surnageante, même après avoir été chauffée avec de l'eau, possédait l'odeur du chlorure de benzoyle. Une petite quantité traitée par l'alcool a donné l'odeur caractéristique de l'éther benzoïque. On a pu extraire 0^{gr},55 d'acide benzoïque de la liqueur aqueuse et de la solution obtenue en agitant de la benzine avec de la potasse, acidulant la liqueur et reprenant par l'éther.

Cet acide fondait à 120°,8 et distillait à 243°-245°. Son sel d'argent a donné :

	gr
Matière.....	0,2445
Argent.....	0,116

ou, en centièmes, 47,44; théorie, 47,15.

La quantité de benzophénone obtenue en même temps était d'environ 12^{gr}.

On voit que, comme on pouvait le prévoir, la condition essentielle pour obtenir de l'acide benzoïque est d'interrompre la réaction avant que tout le chlorure de benzoyle formé ait eu le temps de réagir sur la benzine avec l'aide du chlorure d'aluminium.

La réaction peut donc être exprimée par les équations

$$C^6H^6 + COCl^2 = C^6H^5, COCl + HCl,$$

et

$$C^6H^6, COCl + C^6H^6 = C^6H^5, CO, C^6H^5 + HCl.$$

La benzophénone ayant été traitée à une température allant jusqu'à 220°, par le chlorure de carbonyle en présence du chlorure d'aluminium, n'a pas donné d'anthraquinone. On n'a réussi à isoler aucun autre produit que la benzophénone.

MM. Ador et Rillet (1), opérant de même avec le toluène et l'oxychlorure de carbone, ont obtenu une diméthylbenzophénone

$$CH^3, C^6H^5, CO, C^6H^5, CH^3$$

et, comme produit intermédiaire, le chlorure d'un acide méthylbenzoïque qui n'est autre que l'acide paratoluique. L'acétone paraît être identique avec la diméthylbenzophénone de MM. Weller, Fischer et Hepp. Elle bout à 333°-333°,5 et cristallise à 92°. Ils l'ont transformée, par l'action de l'acide iodhydrique et du phosphore, en ditolylméthone et ont reconnu que ce corps est cristallisable, fond à 22°-23° et bout à 285°,5-286°,5.

Il fournit un dérivé bibromé fondant à 215° et un dérivé binitré fondant à 164°, comme le corps préparé par M. Weller (2).

Par l'oxydation, la diméthylbenzophénone donne un acide toluylbenzoïque fondant à 228°, volatil sans décomposition, et un acide benzophénone-dicarbonique

$$CO(C^6H^4CO^2H)^2,$$

fondant et se sublimant au-dessus de 300°.

Par fusion de l'acétone avec la potasse, on obtient aussi l'acide paratoluique.

(1) *Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 2302.
(2) *Berichte*, t. VII, p. 1181.

CHLORURE DE PHTALYLE ET BENZINE.

On mélange le chlorure d'aluminium avec la benzine et l'on ajoute, goutte à goutte, le chlorure de phtalyle, après avoir chauffé à 90°, puis on continue à chauffer jusqu'à complet dégagement de l'acide chlorhydrique. On mélange ensuite le produit avec de l'eau et l'on fait bouillir le tout, puis on traite par l'ammoniaque ou par la potasse pour dissoudre l'acide phtalique qui peut être mélangé au produit. Les alcalis n'enlèvent au mélange que de l'acide phtalique. Par refroidissement, on obtient un produit cristallisé jaunâtre qu'on purifie par des cristallisations dans l'alcool faible.

On en sépare ainsi une petite quantité d'anthraquinone cristallisant en aiguilles, sublimable en aiguilles également fusibles à 275°.

On a pu mesurer l'angle des petits prismes et on l'a trouvé identique avec celui de l'anthraquinone.

Le produit ayant été transformé en acide sulfanthraquinonique, et fondu avec la potasse, a fourni de l'alizarine.

La partie plus soluble dans l'alcool a été cristallisée plusieurs fois dans l'alcool faible. Pour cela, on l'a dissoute dans l'alcool à chaud, et l'on a ajouté de l'eau chaude jusqu'à premier trouble. Par refroidissement, le produit a cristallisé en écailles nacrées presque blanches. La solution alcoolique abandonne, par évaporation, une matière jaune orange, qui se dépose avec les cristaux, mais souvent de manière à pouvoir en être séparée mécaniquement.

Le produit cristallise en lames nacrées; sous le microscope, on voit de petits prismes bien formés, égaux, souvent croisés.

En quatre opérations, 610^{gr} de benzine, 285^{gr} de chlorure d'aluminium et 304^{gr} de chlorure de phtalyle ont donné 445^{gr} de produit brut, renfermant environ 315^{gr} de produit pur et, de plus, une certaine proportion de gou-

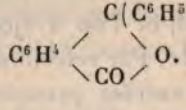
dron et d'eau. On peut recueillir, pendant l'opération, la quantité théorique d'acide chlorhydrique, et même un peu plus, une petite quantité de chlorure d'aluminium se décomposant toujours pendant la réaction.

Celle-ci se passe suivant l'équation

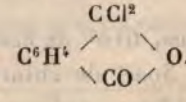
$$C^8H^4O^2Cl^2 + 2C^6H^6 = C^8H^4O^2(C^6H^5)^2 + 2HCl.$$

A l'époque où nous avons préparé pour la première fois ce corps nouveau, regardant avec tous les chimistes le chlorure de phtalyle comme constitué à la façon du chlorure d'acétyle et des autres chlorures d'acides, nous avions pensé que le composé obtenu devait être une acétone et nous l'avions appelé *phtalophénone,* pour rappeler son analogie supposée avec la benzophénone.

Peu après, M. Baeyer (1), occupé alors d'éclaircir la constitution des phtaléines, cette série intéressante de composés dont on lui doit la découverte, nous a demandé de comprendre dans son étude les relations du nouveau produit avec les phtaléines. Il a reconnu qu'au lieu d'être une acétone il se rattache à la phtalide, dont il est un dérivé diphénylé et que sa constitution est exprimée par la formule



Il lui a donné, en conséquence, le nom de *diphénylphtalide,* qui doit, en effet, être préféré à celui que nous avions choisi. Nous concluons de la constitution de la diphénylphtalide que le chlorure de phtalyle lui-même a une formule dissymétrique et qu'il doit être écrit



(1) *Annales der Chemie und Pharmacie*, t. CCII.

La transformation en diphénylphtalide est parfaitement régulière, s'il en est bien ainsi, comme d'ailleurs toutes les propriétés de la phtalide tendent aussi à le démontrer.

Nous devons ajouter pourtant que nous ne sommes pas parvenus à mettre en évidence l'existence de deux éthers phtaliques différents, dérivés l'un du chlorure de phtalyle et l'autre de l'acide phtalique. En faisant réagir le chlorure de phtalyle sur l'alcool, en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans une dissolution alcoolique d'acide phtalique, en chauffant en vase clos de l'alcool absolu et de l'anhydride phtalique, nous n'avons obtenu que le même éther phtalique, bouillant à 290°. Même en ayant soin de distiller les produits dans le vide, pour éviter une transformation par la chaleur, nous n'avons observé aucune différence.

La diphénylphtalide ne peut être distillée sans qu'une partie au moins se décompose en donnant de l'eau. Le thermomètre à air s'élève à 419-428°.

Même dans le vide, elle ne distille pas bien et il se dégage peu à peu de l'eau. Le produit devient visqueux. Quand on maintient longtemps la distillation sous la pression ordinaire, on finit par obtenir des hydrocarbures.

Le point de fusion n'est pas très net; la matière fond vers 115°. Impure, la diphénylphtalide fond sous l'eau; purifiée, elle reste solide. En se solidifiant, elle donne une masse cristalline.

Elle a donné, à l'analyse :

	gr
Matière.....	0,276
Acide carbonique.....	0,8482
Eau.....	0,1235

ou, en centièmes,

		Théorie ($C^{20}H^{14}O^3$).
C....	83,82	83,92
H....	4,97	4,90

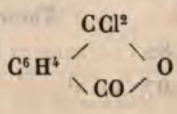
Nous avons dit plus haut qu'on obtenait dans la réaction une certaine quantité d'anthraquinone.

On a fait quelques essais pour voir si l'on ne pourrait pas en augmenter la proportion en modifiant les conditions de la réaction.

On a pris 23^{gr} de chlorure de phtalyle, 7^{gr} de chlorure d'aluminium, 10^{gr} de benzine, et l'on a chauffé longtemps le mélange ; on a distillé le produit dans un courant d'air, sans traiter préalablement par l'eau : on a obtenu ainsi un sublimé qui, traité par l'eau bouillante, a laissé un résidu fournissant des aiguilles d'anthraquinone ; mais la proportion de celle-ci ne paraît pas plus forte que dans la manière ordinaire d'opérer. La liqueur aqueuse donne des cristaux d'acide phtalique.

On a essayé aussi de chauffer 107^{gr} de chlorure de phtalyle avec 24^{gr} de chlorure d'aluminium à 60° ; il ne se dégage que fort peu d'acide chlorhydrique. Le dégagement est au contraire très vif quand on ajoute 12^{gr} de benzine. On recueille 24^{gr} d'acide chlorhydrique. On ajoute encore 12^{gr} de benzine et l'on chauffe à l'ébullition, pendant une heure et demie, jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique cesse. Pour voir si l'opération est bien terminée, on ajoute encore 75^{gr} de benzine et l'on chauffe ; il ne se dégage presque plus d'acide chlorhydrique. La masse traitée par l'eau reste visqueuse et noire ; on y ajoute du toluène pour la rendre plus liquide, et l'on fait bouillir avec la soude pour enlever l'acide phtalique, puis on distille le tout.

La proportion d'anthraquinone obtenue n'est pas sensiblement supérieure à celle des précédentes opérations ; elle est toujours très faible. Ceci se comprendrait facilement si l'on admettait que le chlorure de phtalyle



est mélangé avec une très faible proportion du composé isomérique

$$C^6H^4(COCl)^2,$$

ayant la constitution autrefois admise pour le chlorure de phtalyle et qui en faisait le chlorure régulier de l'acide phtalique.

ACÉTATE DE MÉTHYLE MONOCHLORÉ.

Un mélange de chlorure d'aluminium et de benzine, dans lequel on verse de l'acétate de méthyle monochloré, s'échauffe un peu. On chauffe pour favoriser la réaction, puis on traite par l'eau et l'on distille. Il ne se forme pas d'acétate de benzyle, mais bien un liquide d'agréable odeur, bouillant de 250° à 270° et qui n'est autre que le diphénylméthane. La formation de ce corps est facile à comprendre, la saponification de l'éther par l'acide chlorhydrique devant donner du chlorure de méthylène CH^2Cl^2 et celui-ci donnant naturellement naissance en présence du chlorure d'aluminium et de la benzine au diphénylméthane.

ÉTHER MONOCHLORACÉTIQUE ET BENZINE.

Le mélange s'échauffe. Au commencement, il se dépose des flocons ressemblant à l'alumine, puis il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le seul produit que l'on arrive à isoler est l'éthylbenzine, provenant évidemment de la transformation du monochloracétate d'éthyle en chlorure d'éthyle. Quant à l'acide monochloracétique, il se combine avec l'aluminium.

ÉTHER CHLOROXYCARBONIQUE ET BENZINE.

La réaction est très vive; il se dégage un gaz brûlant avec une flamme verte, peu d'acide chlorhydrique. On refroidit : la réaction continue et le dégagement d'acide chlorhydrique devient plus abondant. Le gaz dégagé est

principalement formé d'acide carbonique, mélangé de vapeur de benzine et d'acide chlorhydrique.

A la distillation les produits passent surtout de 130° à 150°, puis à une température plus élevée. Ils sont formés d'éthylbenzine et de benzines éthylées plus substituées. Ici encore, comme dans tous les cas analogues, il y a eu saponification de l'éther par l'acide chlorhydrique et formation de dérivés du chlorure alcoolique.

ÉTHER DICHLORÉ.

L'éther dichloré réagit sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium en donnant du diphényléthane et du triphényléthane. M. Waas, qui a étudié cette réaction, admet qu'il se forme, par l'action du chlorure d'aluminium sur l'éther dichloré, de l'aldéhyde monochlorée et que celle-ci se transforme par l'action du chlorure d'aluminium et de la benzine en triphényléthane. Le diphényléthane se serait produit d'une manière analogue au diphénylméthane dans la réaction du chloroforme sur la benzine (1).

ÉTHER AMYLCHLOROXALIQUE.

L'action de cet éther transforme la benzine en acide benzylcarbonique (2).

CHLORURE DE CYANOGÈNE

Le chlorure de cyanogène est dirigé en vapeurs dans un ballon renfermant de la benzine mélangée avec un peu plus de $\frac{1}{5}$ de son poids de chlorure d'aluminium et doucement chauffée. Il se dégage en abondance de l'acide chlorhydrique, sans odeur de chlorure de cyanogène.

On reprend par l'eau, puis on distille. Le thermomètre,

(1) *Berichte der deutsch. Chemisch, Gesellsch.*, t. XV, p. 1128.
(2) ROSER, *Berichte*, t. XIV, p. 940.

après que la benzine a distillé, s'élève rapidement jusqu'à 190°, puis monte encore plus haut. On recueille jusqu'à 220°. On traite le mélange de produits, qui a une forte odeur de benzonitrile, par la potasse à l'ébullition. On constate un fort dégagement d'ammoniaque.

On ajoute ensuite de l'acide sulfurique et l'on distille. On obtient ainsi de l'acide benzoïque, bouillant à 244° et fondant de 120°-121°.

On a obtenu dans la même réaction une certaine quantité de nitriles cristallisables correspondant évidemment à des acides polybasiques; mais la quantité en était trop faible pour pouvoir être étudiée. On est d'ailleurs gêné dans la production des produits supérieurs en quantité notable par la transformation du chlorure de cyanogène liquide en chlorure solide, lequel se retrouve inaltéré et ne paraît pas réagir sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium.

CHLORHYDRATE D'ANILINE ET CHLORURE DE MÉTHYLE.

On fait passer un courant de chlorure de méthyle dans du chlorhydrate d'aniline additionné de son poids environ de chlorure d'aluminium et chauffé, ou mieux dans du chlorhydrate de diméthylaniline. Il se dégage de l'acide chlorhydrique.

On ajoute de l'eau et de la potasse et l'on distille. On recueille un liquide qui, fractionné, donne des parties bouillant vers la température d'ébullition de la diméthyltoluidine. Il reste, d'ailleurs, des portions passant à une température plus élevée.

On prépare un chloroplatinate avec la partie bouillant de 205° à 210°.

Ce sel donne 27,52 pour 100 de platine.

Le chloroplatinate de diméthyltoluidine exigerait 29,09 pour 100. Le sel devait donc renfermer de l'eau ($\frac{1}{2}H^2O$

abaisse la proportion de platine à 27,56) ou de la diméthylxylidine (27,94).

Analyse de la portion bouillant de 208° à 211° :

	gr
Matière employée	0,2325
Acide carbonique	0,681
Eau	0,205

ou, en centièmes,

		Théorie pour ($C^9H^{12}Az$).
C	79,88	80,00
H	9,79	9,63

On a traité cette diméthyltoluidine par l'acide chlorhydrique gazeux en chauffant. Il s'est dégagé du chlorure de méthyle. Au bout de quarante-cinq minutes, on traite le chlorhydrate par la potasse, on décante et l'on distille. La partie principale bout de 198° à 203° et ne cristallise pas, même dans la glace : c'est donc de la toluidine. Avec l'acide sulfurique bihydraté et l'acide azotique fumant, elle donne une couleur violette avec des filets rouges.

La diméthyltoluidine obtenue donne dans ces conditions un rouge franc et la diméthylaniline une couleur orange.

CHLORURE DE SOUFRE ET BENZINE.

Le chlorure de soufre réagit facilement déjà à froid la benzine en présence du chlorure d'aluminium. On achève en chauffant pendant quelque temps à l'ébullition. On a mélangé 400gr de benzine avec 80gr de chlorure de soufre SCl^2 et 40gr de chlorure d'aluminium, et l'on a fait bouillir pendant trois heures. Il s'est dégagé beaucoup d'acide chlorhydrique. L'odeur d'hydrogène sulfuré était à peine sensible.

On fait bouillir avec l'eau et l'on chasse la benzine : il reste un liquide, qui laisse déposer des cristaux mélangés

avec des cristaux de soufre colorés en noir par des impuretés. On dissout dans la benzine. Le liquide distillé dégage de l'acide chlorhydrique, ce qui donne lieu de penser qu'il y a encore du chlorure de soufre. On ajoute une solution alcoolique de potasse. Avec beaucoup d'eau on sépare deux couches. La solution alcoolique additionnée d'acide chlorhydrique donne une forte odeur de mercaptan. Le liquide est chauffé avec thermomètre; au-dessus de 200°, il y a apparence de décomposition; on laisse alors refroidir.

On a obtenu ainsi 75^{gr} d'une matière cristallisée, qui a laissé à la distillation 14^{gr} d'un résidu carboné. Ce n'est que dansla dernière partie de l'opération qu'il y a eu décomposition et dégagement de gaz; il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

Les cristaux ont été purifiés en les faisant bouillir avec de l'alcool, dans lequel ils ne sont pas très solubles. Ils lui abandonnent seulement un peu d'une huile qui bout entre 230° et 290°, et qui est un mélange de sulfhydrate et de sulfure de phényle. Les cristaux bouillent d'une manière constante à 495°,5-497° et fondent à 149°. Le produit pur ne se décompose plus à la distillation. C'est du disulfure de diphénylène.

CHLORURE DE L'ACIDE PHÉNYLSULFONÉ ET BENZINE OU BENZINE CHLORÉE.

Cette réaction a fourni à MM. Beckurtz et Otto la sulfobenzine et la chlorosulfobenzide (1).

PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE.

Nous avions observé, dans nos premières recherches (2), que le protochlorure de phosphore réagit en présence du chlorure d'aluminium et donne des dérivés organiques

(1) *Berichte der deustch. Chem. Gesellsch.*, t. XI, p. 2067.
(2) *Revue scientifique*, 2 mars 1878.

phosphorés dont nous nous proposions de poursuivre l'étude.

M. Michaëlis, auquel on doit de belles recherches sur les dérivés aromatiques du phosphore et de l'arsenic, ayant étudié notre réaction, tout en oubliant même de nous citer, nous n'avons pas eu à y revenir.

Il a obtenu facilement, par l'action du trichlorure de phosphore sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium à l'ébullition, le chlorure de phosphényle, et, en remplaçant la benzine par le toluène, le chlorure de tolylphosphoreux (1).

Le xylène lui a donné des résultats analogues.

Nous nous sommes contentés, dans ce premier Mémoire, d'exposer les faits que nous avons observés et qui montrent qu'il y a, en présence du chlorure, du bromure et de l'iodure d'aluminium, échange entre un chlorure, un bromure et un iodure organique qui renferme l'élément haloïde ailleurs que dans le noyau benzénique et un carbure aromatique, avec formation d'acide chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, et d'un carbure renfermant, réunis, les deux groupes carbonés ayant perdu, l'un un atome de chlore, de brome ou d'iode, et l'autre un atome d'hydrogène. Cette réaction peut d'ailleurs se répéter plusieurs fois pour la même molécule.

Dans un prochain Mémoire, nous exposerons des réactions d'une autre nature, se rattachant aux précédentes et obtenues aussi à l'aide du chlorure d'aluminium; nous essayerons ensuite de donner une interprétation générale de tous ces faits en même temps.

---

(1) *Berichte der deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. XII, p. 1009, et t. XIII, p. 653.

ALTÉRATIONS QU'ÉPROUVENT LES FARINES EN VIEILLISSANT;

PAR M. BALLAND.

Ce Travail ayant été entrepris dans le but de rechercher les causes qui pourraient retarder l'altération des farines destinées à nos approvisionnements de guerre et par suite en prolonger la conservation, je rappellerai sommairement que les farines employées à l'alimentation du soldat français proviennent de blés durs dont le poids à l'hectolitre ne doit pas être inférieur à 77^{kg}, ou de blés tendres pesant au minimum 74^{kg}.

Le taux d'extraction du son est de 12 pour 100 pour les blés durs, ce qui donne 88^{kg} de farine panifiable pour 100^{kg} de blé net, c'est-à-dire déduction faite de tous les déchets [déchets de nettoyage ou de criblage, déchet de mouture, déchet de blutage (1)]; pour les blés tendres, il s'élève à 20 pour 100. Ce taux de blutage étant absolu, on comprend qu'il ne peut y avoir de type uniforme de farine blutée, notamment au point de vue de la blancheur : tel blé, au blutage de 18 pour 100, par exemple, peut faire aussi blanc que tel autre bluté à 20 pour 100.

Dans les moulins de l'État, on obtient généralement au premier tour de meule 70 pour 100 de farine première ou de premier jet pour les blés durs et 68 pour 100 pour les blés tendres. La quantité nécessaire pour atteindre le taux prescrit, soit 18 pour 100 pour les blés durs et 12 pour 100 pour les blés tendres, est obtenue par la remouture des gruaux blancs et bis : on retire des premiers de 12 à 8 pour 100 de farine panifiable et des seconds de 6 à 4 pour 100, suivant l'essence du blé.

(1) Ces déchets atteignent sensiblement 2 pour 100 pour les blés durs et 3 pour 100 pour les blés tendres.

On voit par ces données que les farines des manutentions militaires contiennent l'intégralité des fleurs et celle des gruaux repassés sous les meules; elles fournissent un pain qui, par l'ensemble de ses propriétés, tient le milieu entre le pain de première et de deuxième qualité de la boulangerie civile.

J'examinerai successivement les altérations que subissent ces diverses farines en vieillissant, les causes de ces altérations et les moyens de les éviter.

§ I.

DES MODIFICATIONS ÉPROUVÉES PAR LES FARINES EN VIEILLISSANT.

On sait par expérience que les farines ont besoin d'une certaine ancienneté pour être livrées à la panification et qu'il y a avantage à ne les utiliser qu'après deux à trois mois de mouture. Au delà, elles ne se bonifient plus; elles peuvent encore conserver pendant quelque temps toutes leurs qualités, puis les altérations surviennent, plus ou moins rapides et plus ou moins intenses.

J'ai appliqué à l'étude de ces altérations les procédés que j'ai employés dans de précédentes recherches sur les blés germés.

Toutefois, pour l'acidité, j'ai constaté qu'il était possible d'opérer avec 10^{gr} de farine et 30^{cc} d'alcool. Après un contact de vingt-quatre heures, on peut prélever facilement avec une pipette 10^{cc} de l'alcool surnageant : on y dépose un fragment de papier de curcuma récemment préparé et l'on dose l'acide en versant goutte à goutte la liqueur alcaline au millième à l'aide d'une burette d'un très petit diamètre, graduée en dixièmes de centimètre cube. On s'arrête dès que la teinte brune du curcuma persiste après agitation. Dans les calculs on tient naturellement compte

de la quantité de soude nécessaire pour obtenir la même teinte avec 10^{cc} de l'alcool primitif.

Pour le dosage du ligneux je me suis toujours servi du procédé Millon.

Pour l'extraction du gluten, on a rigoureusement opéré de la façon suivante : on a fait une pâte très homogène avec 25^{gr} de farine et 10^{cc} d'eau froide, on a laissé reposer cette pâte pendant vingt-cinq minutes, puis on a procédé au lavage direct à la main en se plaçant sous un mince filet d'eau et au-dessus d'un tamis à mailles serrées pour éviter toute perte de gluten. On a pesé, après expression, dès que l'eau de lavage s'écoulait claire et limpide.

Tous les résultats sont calculés pour 100 parties.

A. *Blé roux d'Amérique, récolte de* 1880, *mouture en mai* 1882 ; *poids à l'hectolitre* 77^{kg},4 (1).

	Eau.	Sucre. Décembre.	Sucre. Avril.	Matières grasses.
Farine première.....	12,22	1,24	»	1,10
» 1ers gruaux....	12,39	7,20	»	4,35
» 2es gruaux....	12,31	7,50	3,6	4,40

Ces éléments ont été dosés en décembre, depuis ils n'ont pas sensiblement varié.

L'acidité, au contraire, est très variable : elle a suivi une marche ascendante et a été moins rapide pendant les huit mois que les échantillons ont été conservés dans des flacons bouchés.

Le gluten décroît en perdant de sa consistance, mais le

(1) Ces farines et celles qui suivent, pour lesquelles j'ai été appelé à donner mon avis au moment de leur réception à la Manutention militaire de Cambrai, m'ont été remises par les soins de M. Patez, officier d'administration de 1re classe du service des subsistances.

Elles ont été conservées dans des sacs ; par exception, on a conservé dans des récipients hermétiquement fermés, et pendant huit mois, les échantillons de la série A.

poids des matières azotées solubles dans l'acide acétique dilué reste à peu près le même.

Ainsi, en mettant en contact pendant vingt-quatre heures, dans un flacon bouché à l'émeri, 20^{gr} de farine avec 100^{cc} d'acide acétique de densité 1020, on a toujours trouvé que l'acide décanté et filtré s'était élevé à 1029 pour la farine première, à 1036 pour les premiers gruaux et à 1037 pour les deuxièmes.

Les matières grasses perdent leur odeur agréable et deviennent rances.

	Acidité représentée en acide sulfurique monohydraté.	
	4 janvier.	12 avril.
Farine première.....	0,048	0,079
» 1ers gruaux....	0,248	0,557
» 2es gruaux....	0,285	0,612

B. *Blé tendre de Russie, récolte de* 1881, *mouture en octobre* 1882; *poids à l'hectolitre,* 78^{kg},4.

		Sucre.		
11 novembre.	Eau.	11 nov.	24 février.	Cendres.
Farine première....	14,56	1,55	1,45	0,92
» 1ers gruaux..	12,27	4,70	3,30	2,64
» 2es gruaux..	12,74	6,40	»	3,27

La proportion d'eau varie un peu avec l'état hygrométrique de l'air; par les temps les plus humides, elle s'est élevée de 1 pour 100.

Pour doser les matières sucrées on a mis en contact pendant six heures dans un flacon bouché à l'émeri 20^{gr} de farine et 100^{cc} d'eau froide; on a agité fréquemment et l'on a titré le sucre dans l'eau filtrée à l'aide de la liqueur cuivrique. Ce dosage est approximatif et incertain par suite des colorations qui apparaissent vers la fin de la

réaction; néanmoins on a pu constater que les matières sucrées diminuaient.

L'acide acétique de densité 1020 a acquis en novembre les densités 1029 avec la farine première, 1035 avec les premiers gruaux, 1038 avec les deuxièmes et 1030 avec la farine blutée à 20 pour 100; en avril les résultats ont été les mêmes.

L'acidité a subi les écarts suivants :

	11 nov.	24 février.	22 avril.	6 juin.
Farine première.....	0,023	0,053	0,071	0,081
» 1ers gruaux...	0,125	0,466	0,558	0,609
» 2es gruaux...	0,144	0,593	0,681	0,762
» blutée à 20 pour 100..	»	0,057	0,091	0,101

La farine blutée à 20 pour 100, qui renfermait 39 pour 100 de gluten en novembre, n'en donnait que 33 pour 100 en juin.

C. *Blé tendre d'Amérique, récolte* 1882, *mouture de novembre; poids à l'hectolitre,* 79kg,4.

8 décembre.	Eau.	Sucre.	Ligneux.	Cendres.
Farine première....	12,75	0,95	0,56	0,71
» 1ers gruaux..	12,92	2,75	2,72	2,12
» 2es gruaux..	13,16	4,75	7,02	2,86
» blutée à 20 pour 100..	»	1,25	»	»

L'acidité a fourni des résultats concordants avec les précédents.

	8 décembre.	25 février.	19 avril.	9 juin.
Farine première.....	0,011	0,048	0,063	»
» 1ers gruaux...	0,056	0,210	»	»
» 2es gruaux...	0,077	»	0,556	»
» blutée à 20 pour 100..	»	»	0,104	0,122

L'acide acétique de densité 1020 a pris la densité 1029 avec la farine première, la densité 1033 avec les premiers gruaux et la densité 1038 avec les deuxièmes.

La farine première donnait 32 pour 100 de gluten en décembre, 24 pour 100 en avril et 20 pour 100 en juin. On ne peut retirer du gluten des farines de gruaux bien qu'il s'y trouve en forte proportion, comme on l'a remarqué, d'une part, en saturant avec le bicarbonate de soude l'acide acétique provenant du traitement précédent et, d'autre part, en épuisant ces différentes farines par l'alcool à 95°; les premières fournissent 2 pour 100 d'extrait, les deuxièmes 7,5 pour 100 et les troisièmes 10,5 pour 100.

D. *Blé dur des Indes, récolte* 1882, *mouture en mars* 1883; *poids à l'hectolitre* 80^{kg},4.

9 avril.	Eau.	Sucre.	Matières grasses.	Ligneux.
Farine première....	12,29	1,12	0,95	0,57
» 1ers gruaux...	11,45	2,57	3,50	1,25
» 2es gruaux...	12,56	2,57	3,45	5,03

Les matières grasses et sucrées dosées de nouveau le 17 juin n'ont pas varié.

L'acidité a été ainsi répartie.

	9 avril.	21 mai.	18 juill.
Farine première.....	0,031	0,035	0,050
» 1ers gruaux.....	0,082	0,146	0,264
» 2es gruaux.....	0,149	0,228	0,406
» blutée à 12 pour 100.	»	0,038	0,071

La farine première donnait 39 pour 100 de gluten en avril et en juillet; la farine blutée à 12 pour 100 en contenait 41 pour 100 en avril et en juillet.

L'acide acétique de densité 1018 s'est élevé en avril et en juin à 1027 avec la farine première, à 1032 avec les

premiers gruaux, à 1033 avec les deuxièmes et à 1028 avec la farine blutée à 12 pour 100.

E. *Farine de blé tendre de Russie, blutée à* 20 *pour* 100, *récolte de* 1881, *mouture de juin* 1882.

	Acidité.	Gluten pour 100.
Juillet....	»	42
23 février.....	0,093	35
22 mai.....	0,110	32

F. *Farine de blé roux d'Amérique blutée à* 20 *pour* 100, *récolte de* 1882, *mouture de janvier* 1883.

	Acidité.	Gluten pour 100.
24 mars.. ...	0,035	31,5
26 avril.....	0,055	»
5 juin.....	0,071	27,0

G. *Farine de blé roux d'Amérique, blutée à* 20 *pour* 100, *récolte de* 1882, *mouture de février* 1883.

	Acidité.	Gluten pour 100.
21 avril.....	0,040	30,5
5 juin.....	0,066	27,0

H. *Farine de blé dur du Chili blutée à* 12 *pour* 100, *récolte de* 1880, *mouture de janvier* 1882.

	Acidité.	Gluten pour 100.
Mars 1882.....	»	35,5
23 février 1883.	0,044	31,5
22 mai 1883...	0,057	30,0

I. *Farine de blé dur des Indes blutée à* 12 *pour* 100, *récolte de* 1880, *mouture de juin* 1882.

	Acidité.	Gluten pour 100.
Juillet 1882....	»	42
23 février 1883.	0,041	44
22 mai 1883...	0,053	41

J. *Farine de blé dur des Indes blutée à* 12 *pour* 100, *récolte de* 1881, *mouture de novembre* 1882.

	Acidité.	Gluten pour 100.
Janvier	0,025	44,5
Mars.....	0,035	»
Juin.....	0,055	40,5

K. *Farine de blé dur des Indes blutée à* 12 *pour* 100, *récolte de* 1881, *mouture de décembre* 1882.

	Acidité.	Gluten pour 100.
9 février.....	0,025	39,5
24 mars.....	0,035	»
6 juin.....	0,050	37,5

L. *Farine de blé dur des Indes blutée à* 12 *pour* 100, *récolte de* 1881, *mouture de janvier* 1883.

	Acidité.	Gluten pour 100.
23 mars.....	0,026	35
26 avril.....	0,040	»
5 juin.....	0,050	34

M. *Farine de blé dur des Indes blutée à* 12 *pour* 100, *récolte de* 1882, *mouture en février* 1883.

	Acidité.	Gluten pour 100.
25 avril.....	0,035	38
5 juin.....	0,050	36,5

N. *Blé dur des Indes, récolte* 1882, *mouture par cylindres (procédé hongrois)* (1).

5 juillet.	Acidité.	Gluten pour 100.
Farine des 4 premiers broyages ou de 1er jet.	0,020	36
» du 5e broyage (curage de sons).....	0,020	49
» des 1er et 2e passages des gruaux.....	0,020	32
» du quatrième passage des gruaux....	0,020	36
» du cinquième passage.....	0,025	30
» totale.....	0,025	35

La farine de premier jet renferme 1 pour 100 de sucre et 0,95 pour 100 de ligneux ; la farine du cinquième passage des gruaux renferme 1,5 pour 100 de sucre et 0,70 de ligneux.

O. *Blés mélangés* ($\frac{1}{4}$ *Californie et* $\frac{3}{4}$ *blé du Nord*), *mouture par cylindres du* 11 *juin*.

	Acidité.	Gluten pour 100.
Farine des quatre 1ers broyages ou du 1er jet.	0,015	25
» du 5e broyage (curage des sons)....	0,017	38
» des 2 premiers passages de gruaux...	0,017	27
» du dernier passage des gruaux (5e passage).....	0,049	36
» obtenue en brossant des sons de cylindres.....	0,091	32
» totale comprenant tous les passages...	0,015	30

P. *Blés mélangés* ($\frac{1}{3}$ *blé dur des Indes et* $\frac{2}{3}$ *blé indigène*), *mouture par meules du* 18 *juillet*.

	Acidité.	Gluten pour 100.
Farine de 1er jet (correspond au 5e broyage des cylindres).....	0,020	30
» de tous les gruaux réunis.....	0,025	33
» totale.....	0,025	32

(1) Ces farines et celles qui suivent ont été prélevées dans les usines de MM. Cornaille frères, de Cambrai. Le taux du blutage est d'environ 30 pour 100.

La farine de premier jet contient 1,05 pour 100 de sucre et $0^{gr},35$ de ligneux; la farine des gruaux 1,40 pour 100 de sucre et 0,30 pour 100 de ligneux.

Q. *Farines de meule ayant plus d'un an de mouture.*

	Acidité.	Gluten pour 100.
Blé tendre de Californie, récolte de 1881..	0,076	22
Blé tendre du Chili, récolte de 1881.....	0,076	22
Blés divers mélangés.....	0,106	22

R. *Farines de cylindres ayant plus d'un an de mouture.*

	Acidité.	Gluten pour 100.
Farine de provenance belge (Amérique 30, Californie 20, Indes 20, Pologne 10, indigène 20).....	0,055	24
Farine de Manchester ($\frac{2}{3}$ Californie $\frac{1}{3}$ blé anglais).....	0,121	5

CONCLUSIONS.

De l'ensemble des expériences précitées on peut déduire les faits suivants :

1° Les farines, en vieillissant, éprouvent des modifications de diverses natures.

La proportion d'eau est peu variable : elle s'élève ou s'abaisse suivant l'état hygrométrique de l'air; dans les conditions ordinaires, l'écart peut atteindre 0,8 à 1 pour 100.

Les matières grasses ne subissent pas de variation sensible dans leur poids; elles perdent leur odeur franche et deviennent rances.

Les matières sucrées décroissent, mais d'une quantité qui n'est pas en rapport avec l'acidité produite.

Cette acidité varie avec l'essence du blé : elle est plus rapide et plus forte avec les farines de blés tendres qu'avec les farines de blés durs.

Traduite en acide sulfurique monohydraté, elle peut s'élever avec les premières de 20^{gr} à 120^{gr} par quintal métrique et avec les deuxièmes de 20^{gr} à 70^{gr}. Elle semble se rattacher directement aux modifications éprouvées par les matières albuminoïdes. Ces matières au début sont presque entièrement à l'état du gluten insoluble : peu à peu elles se désagrègent, mais sans perdre de leur poids; le gluten se fluidifie et disparaît avec toutes ses qualités.

Les matières amylacées ne paraissent point modifiées.

2° Dans les farines dont le taux de blutage est peu élevé, il y a toujours plus d'acidité, plus de ligneux et plus de matières grasses et sucrées; il y a aussi plus de gluten. Ces farines se conservent mal.

3° Pour les farines conservées en sacs, les altérations sont plus rapides que pour les farines renfermées en vases clos.

4° Au même taux de blutage les farines obtenues par les meules se conservent aussi bien que les farines retirées des cylindres; elles ne sont pas plus acides. L'acidité est indépendante de la mouture.

5° La partie farineuse du grain de blé qui touche à l'enveloppe externe est plus acide que la portion centrale; elle est également plus riche en gluten; elle s'altère plus rapidement.

§ II.

EXPÉRIENCES SUR LE GLUTEN.

Le degré d'altération des farines se traduisant par une disparition plus ou moins entière du gluten, j'ai dû faire de nombreuses expériences sur ce corps avant d'arriver aux causes de sa disparition.

Je ne rapporterai que les principales, en les groupant aussi méthodiquement que possible.

I. J'ai insisté, dans la première partie de ce travail,

sur la manière dont on a procédé à l'extraction du gluten. Dès que l'on s'écarte, en effet, des conditions indiquées, on obtient des résultats différents : c'est ce qu'ont prouvé MM. Bénard et Girardin (*Journ. de Pharm. et Chim.*, 1881), à propos du temps qui s'écoule entre la préparation des pâtons et l'extraction du gluten.

En reprenant les expériences de ces auteurs avec des farines ayant deux mois de mouture, j'ai trouvé :

	Farines de blé dur des Indes blutée à 12 pour 100.		Farine de blé tendre blutée à 20 pour 100.	
	I.	II.	Amérique.	Pologne.
Gluten pour 100 après ½ heure...	36	39	28	37,5
» 1 heure...	38	40	28,5	»
» 2 » ...	39,2	44	29	40
» 3 » ..	38,3	42	31	»
» 4 » ...	36,4	39	32	»
» 5 » ...	»	»	31	»
» 6 » ...	»	34	»	»
» 7 » ...	»	»	28	»
» 8 » ...	»	»	»	30,5

Le gluten, dans les pâtons, n'atteint donc son maximum de développement qu'après un certain temps de repos ; ce temps de repos varie avec la nature du blé ; il varie aussi avec le degré d'affleurement de la farine. De plus, dès que le gluten a atteint son maximum de rendement, il décroît progressivement et l'acidité suit une marche ascendante.

Expériences (1).

	Farine de première qualité.		Farine de seconde qualité.		Farine inférieure non panifiable (cron).	
	Acidité.	Gluten.	Acidité.	Gluten.	Acidité.	Gluten.
De suite.....	0,034	28	0,041	29	0,092	7
Repos de 1 heure. .	0,036	31	0,042	37	»	»
» 2 heures..	»	»	»	»	»	23
» 5 » ..	»	»	»	»	0,102	35
» 7 » ..	0,036	28	0,053	37	»	26
» 10 » ..	0,038	26	0,056	34	»	»
» 14 » ..	0,042	25	0,059	28	0,141	6
» 22 » ..	0,045	23	0,068	26	»	»

Dans toutes ces expériences, les pâtons ont été abandonnés à un repos absolu : lorsqu'on les étire fréquemment les résultats sont peu modifiés. En portant leur température vers 40°, on arrive plus vite aux écarts signalés plus haut. Il en est de même avec les farines anciennes pour lesquelles le gluten va quelquefois en décroissant dès le début sans passer par un maximum.

II. Les différences que l'on obtient en faisant varier la quantité des farines employées à la confection des pâtons, bien que faibles, sont cependant à noter. Elles proviennent en partie du plus long temps qu'il faut pour retirer le gluten dans les gros pâtons.

Ainsi, des pâtons faits avec 10^{gr}, 20^{gr}, 50^{gr} et 100^{gr} de farine ont donné, après 25^{m} de repos : $2^{gr},8$; $5^{gr},8$; $15^{gr},2$ et $31^{gr},5$ de gluten, soit, pour 100, 28^{gr}; 29^{gr}; $30^{gr},4$ et $31^{gr},5$ avec des farines de blé tendre blutées de 20 pour 100;

(1) Pour éviter toute dessiccation, les pâtons ont été conservés dans un milieu très humide. Leur acidité a été obtenue en les délayant dans un mortier avec un volume déterminé d'alcool et en opérant, comme pour les farines, après vingt-quatre heures de contact dans un flacon bouché à l'émeri.

et $3^{gr},4$; $6^{gr},8$; $17^{gr},5$ et $36^{gr},4$ de gluten, soit, pour 100, 34^{gr}; 35^{gr} et $36^{gr},4$ avec des farines de blé dur blutées à 12 pour 100.

III. Lorsque l'on prend 60^{gr} d'eau froide au lieu de 40^{gr} pour faire un pâton avec 100^{gr} de farine, le gluten est plus difficile à rassembler, mais son poids est le même.

IV. Le temps que l'on met à rassembler le gluten varie avec la nature du blé. Il varie aussi avec l'ancienneté de la farine; il est moins long et dans ce cas le gluten obtenu est plus compact, granuleux.

Pour certaines farines du Chili, par exemple, le gluten est tellement fluide lorsqu'elles sont récentes, que l'on peut à peine le réunir; après dix-huit mois de mouture, au contraire, le gluten est consistant et il se rassemble vite.

V. Les erreurs d'analyses provenant du travail de l'opérateur sont très appréciables. Pour quatre préparateurs habiles agissant simultanément dans les mêmes conditions, j'ai constaté que l'écart, dans le poids du gluten, atteignait fréquemment 2^{gr} pour 100^{gr} de farine : cet écart tenait surtout à la façon dont le gluten avait été lavé, puis exprimé avant d'être pesé.

VI. L'opération du lavage a donné lieu aux remarques suivantes :

Par des lavages successifs on obtient, au bout d'un temps plus ou moins long, un poids de gluten à peu près constant.

Le gluten des farines dures perd moins par lavage que le gluten des farines tendres; ainsi, tandis que le premier ne perd en moyenne que 5 pour 100, le second perd 7 pour 100.

Le gluten retiré d'un pâton préparé depuis trois heures perd plus que le gluten d'un pâton que l'on vient de préparer; cette perte est de 2 à 3 pour 100 pour les farines dures et de 4 à 6 pour 100 pour les farines tendres.

Dans les farines bien blutées la perte paraît moindre.

Dans les farines anciennes, elle est beaucoup plus considérable.

Une masse de gluten provenant de bonnes farines, mise dans l'eau pendant vingt-quatre heures, puis lavée, perd en moyenne 10 pour 100; avec de vieilles farines la perte dépasse 20 pour 100.

VII. La dessiccation du gluten a fourni les observations les plus intéressantes.

Le gluten est susceptible de s'hydrater diversement, et en général l'hydratation est plus élevée avec le gluten des blés tendres qu'avec le gluten des blés durs.

Expériences.

A. — 100^{gr} de farines dures (Indes) provenant de deux lots différents ont donné :

36^{gr},8 de gluten contenant..	Gluten sec.	13,00	35,32
	Eau.....	23,80	64,68
		36,80	100,00
36^{gr},4 de gluten contenant..	Gluten sec..	12,3	33,79
	Eau.....	24,1	66,21
		36,4	100,00

B. — 100^{gr} de farines tendres (Amérique), de mouture récente, prises dans deux lots divers, ont donné :

31^{gr},3 de gluten humide contenant.....	Gluten sec.	10,25	32,75
	Eau.....	21,05	67,25
		31,30	100,00
31^{gr},5 de gluten humide contenant.....	Gluten sec..	10,2	32,38
	Eau.....	21,3	67,62
		31,5	100,00

L'hydratation peut varier dans le gluten d'une même farine suivant que ce gluten a été retiré des pâtons immédiatement après leur préparation ou après quelques heures de repos. Dans ce dernier cas, le gluten est plus mou.

Expériences.

A. — 100^{gr} de farine dure des Indes ont donné immédiatement après la préparation du pâton 39^{gr} de gluten et après un repos de deux heures, 44^{gr}. Par dessiccation à l'air d'abord, puis à l'étuve jusqu'à poids constant, on a obtenu :

Gluten sec ...	16,9	43,33	17,9	40,68
Eau.....	22,1	56.67	26,1	59,32
	39,0	100,00	44,0	100,00

B. — 100^{gr} de farine provenant d'un autre lot ont donné, dans les mêmes conditions, 35^{gr} et 37^{gr},8 de gluten dont la composition était :

Gluten sec ...	12,4	35,42	13,0	34,39
Eau.....	22,6	64,58	24,8	65,61
	35,0	100,00	37,8	100,00

C. — 100^{gr} de farine tendre ont fourni semblablement 31^{gr},8 et 34^{gr},2 de gluten ainsi composé :

Gluten sec ...	11,0	34,59	11,2	32,74
Eau.....	20,8	65.41	23,0	67,26
	31,8	100,00	34,2	100,00

L'hydratation du gluten varie avec l'ancienneté de la farine.

Expérience.

On a fait deux pâtons avec 100^{gr} de farine tendre d'Amérique ayant neuf mois de mouture. L'un de ces pâtons malaxé de suite a donné 23^{gr},6 de gluten humide et l'autre, après deux heures de repos, 27^{gr}. Par dessiccation, on a eu :

Gluten sec ...	9,6	40,67	10,6	39,25
Eau.....	14,0	59,33	16,4	60,75
	23,6	100,00	27,0	100,00

VIII. Voici quelques expériences qui se rattachent à l'étude de l'hydratation du gluten :

A. — Lorsqu'on dissout un poids donné de gluten humide dans l'acide acétique faible et qu'on projette cette solution dans une eau saturée de bicarbonate de soude, le gluten que l'on en retire gagne du poids lorsqu'on le lave à grande eau.

B. — Une masse de gluten triturée dans une eau saturée de chlorure de sodium perd de son poids et acquiert la consistance du caoutchouc. Par lavage à grande eau, elle reprend son poids primitif avec des qualités d'élasticité qu'elle n'a pas toujours au début. Cette propriété du chlorure de sodium de raffermir le gluten n'est pas inconnue des ouvriers boulangers qui savent, par tradition, qu'il suffit d'ajouter une poignée de sel aux pâtes qui *relâchent* pour leur donner du *corps*.

Le sel est entraîné par les lavages : $6^{gr},7$ de gluten ayant séjourné vingt-quatre heures dans l'eau salée ont donné, après dessiccation à l'étuve, $3^{gr},9$ et, après calcination, $0^{gr},834$; $6^{gr},7$ du même gluten ont donné, par lavage à grande eau, $8^{gr},3$, puis, par dessiccation, $2^{gr},8$ et, par calcination, $0^{gr},154$.

C. — Les solutions qui suivent agissent de la même façon sur le gluten, mais avec plus ou moins d'intensité :

Acétate d'ammoniaque.
Carbonate de potasse.
Chromate de potasse.
Sulfate de cuivre.
» de fer.
» de magnésie.
» de zinc.
Alun.
Glycérine.

Dans la glycérine, le gluten devient brun foncé; par lavage et mastication, il reprend sa teinte grise.

D. — Après une immersion de vingt-quatre heures dans les liquides suivants, le gluten ne paraît pas modifié :

Bromure de potassium à $\frac{1}{10}$.
Iodure de potassium à $\frac{1}{10}$.
Chlorate de potasse à $\frac{1}{20}$.
Nitrate de potasse à $\frac{1}{10}$.
Borate de soude à $\frac{1}{20}$.
Hyposulfite de soude.
Huile d'olive.

E. — Le gluten qui séjourne dans les so utions suivantes s'altère plus ou moins et disparaît complètement par lavage à grande eau :

Acide azotique dilué.
» chlorhydrique dilué.
» citrique à $\frac{1}{10}$.
» tartrique à $\frac{1}{10}$.
Alcool étendu.
Ammoniaque très diluée.
Acétate de plomb cristallisé.
Sous-acétate de plomb liquide.
Azotate acide de mercure.

F. — Une masse de gluten de 100^{gr}, étirée sur des ficelles et desséchée à l'air pendant plusieurs jours, a perdu 56^{gr} d'eau. Elle a repris par lavage tout ce que la dessiccation lui avait enlevé; sa teinte et son élasticité étaient les mêmes qu'au début.

Une masse semblable desséchée à l'air, puis à l'étuve à 100°, a perdu 65^{gr}; elle a repris, au contact de l'eau, une partie de son poids, mais non son élasticité.

IX. Les procédés de mouture employés ne paraissent pas avoir d'action particulière sur le gluten. On a bien constaté que le même blé, avec des meules de nature différente, pouvait donner des farines contenant des proportions de gluten variables; mais ce fait s'explique par le degré d'effleurement de la farine, telle meule attaquant le

grain plus intimement que telle autre. Les propriétés du gluten sont les mêmes.

RÉSUMÉ.

1° On peut obtenir, pour une même farine, des quantités variables de gluten suivant la manière dont on opère. L'écart tient surtout au degré d'hydratation du gluten et au lavage qu'on lui a fait subir.

2° Le gluten renferme des quantités d'eau d'hydratation variables. Ainsi l'eau est en plus forte proportion dans le gluten des blés tendres que dans le gluten des blés durs. Elle est en moins forte proportion dans le gluten retiré des pâtons immédiatement après leur préparation que dans le gluten retiré des pâtons après deux heures de repos. Elle est également en moins forte proportion dans le gluten des vieilles farines.

3° Certains corps, tels que le sel marin, l'acétate d'ammoniaque, le carbonate de potasse, la glycérine, etc., peuvent enlever de l'eau au gluten, le déshydrater. Par lavage à grande eau, ce gluten qui a perdu de son poids et s'est durci reprend, avec son poids primitif, toutes les qualités d'un bon gluten.

4° Un lavage prolongé fait perdre au gluten une partie de son poids.

Le gluten des blés durs perd moins par lavage que le gluten des blés tendres ; le gluten d'un pâton préparé récemment perd également moins que le gluten d'un pâton préparé depuis deux heures. Le gluten des vieilles farines perd plus que le gluten des farines récentes.

Une masse de gluten provenant de farine nouvelle mise dans l'eau pendant vingt-quatre heures, puis lavée, perd en moyenne 10 pour 100; avec de vieilles farines, la perte dépasse 20 pour 100.

5° Pour éviter des erreurs dans le dosage du gluten humide, il conviendrait d'opérer comme il suit :

Faire un pâton avec 50^{gr} de farine et 20^{gr} à 25^{gr} d'eau; laisser ce pâton au repos pendant vingt-cinq minutes, puis le partager en deux portions égales; retirer le gluten de l'une immédiatement et celui de l'autre une heure après; peser le gluten, après l'avoir fortement serré dans la main, dès que l'eau de lavage s'écoule claire; continuer le lavage pendant cinq minutes et peser de nouveau. On a ainsi, pour une même farine, quatre données dont on prendra la moyenne.

§ III.

DES CAUSES DE L'ALTÉRATION DES FARINES.

Lorsque je m'occupais de recherches sur les blés germés, j'avais remarqué que les pâtons préparés avec les farines brutes de ces blés donnaient une quantité de gluten d'autant plus faible qu'on les avait laissés plus longtemps au repos avant de les soumettre au lavage. Depuis, j'ai eu occasion de constater que des masses de gluten mises en contact avec du son hydraté se désagrégeaient rapidement.

Ces observations ont été le point de départ des expériences qui suivent:

I. On a trituré à la main, pendant dix minutes, 100^{gr} de son ancien avec 250^{gr} d'eau froide, puis on a pressé le tout dans un linge serré. Le liquide provenant de cette expression a été immédiatement employé à faire des pâtons avec une farine tendre de première qualité. Après demi-heure de repos, ces pâtons donnaient 22 pour 100 de gluten et seulement 14 pour 100 après deux heures; des pâtons faits avec l'eau ordinaire ont donné après le même temps 28 et 29 pour 100.

II. 100^{gr} de son nouveau ont été triturés pendant dix minutes avec 250^{gr} d'eau froide, puis fortement exprimés. Une portion du liquide obtenu a été filtrée de suite.

Les pâtons faits avec la partie filtrée et la même farine que précédemment ont donné après une demi-heure de repos 28 pour 100 de gluten, et après cinq heures, 24 pour 100.

Avec le liquide non filtré, on a obtenu, après une demi-heure, 23 pour 100 de gluten, et après cinq heures, 9 pour 100.

Des expériences analogues faites avec d'autres sons et d'autres farines ont donné des résultats semblables; toutefois, avec les blés durs, la disparition du gluten est moins rapide.

L'acidité de l'eau dans laquelle le son a macéré ne saurait être invoquée comme cause altérante, car elle est la même dans la portion filtrée que dans la portion non filtrée.

III. Lorsqu'on laisse le son en macération avec l'eau pendant quinze à vingt heures, le liquide que l'on retire par expression, bien que son acidité soit plus élevée, agit plus faiblement sur le gluten des farines.

IV. Au contraire, le résidu laissé sur filtre par l'eau provenant d'une macération peu prolongée conserve, en se desséchant à l'air, toute son activité. Ainsi des pâtons faits avec de bonnes farines auxquelles on a ajouté quelques décigrammes de résidu sec ne donnent, après cinq à six heures de repos, que de faibles quantités de gluten.

Pour toutes ces expériences, une température de 25° est particulièrement favorable. On a évité la dessiccation superficielle des pâtons en les entourant de linges imprégnés d'eau.

V. Du son chauffé progressivement à 100° et maintenu à cette température pendant neuf heures a été trituré avec de l'eau pendant quelques minutes puis exprimé à travers un linge serré; une partie du liquide obtenu a été filtrée et l'autre non.

Les pâtons préparés depuis deux heures avec l'eau filtrée donnaient 27 pour 100 de gluten; les pâtons préparés avec l'eau non filtrée ne donnaient après le même temps de repos que 13 pour 100.

VI. Le même son a été traité par l'eau bouillante et exprimé de la même façon : le liquide que l'on retire n'a plus d'action sur le gluten des farines.

VII. De la farine chauffée à 80° pendant trois heures a perdu 6,5 pour 100 d'eau et a donné 26 pour 100 de gluten.

La même farine chauffée à 100° pendant trois heures a perdu 11,4 pour 100 d'eau et a donné 26,6 pour 100 de bon gluten. Chauffée à 100° pendant huit heures, elle a perdu 14,1

pour 100 d'eau et donnait la même quantité de gluten, mais ce gluten était devenu granuleux : lorsqu'on la pétrissait avec l'eau, elle dégageait une légère odeur de pain cuit.

VIII. On sait, par les recherches de M. Dumas, que le borate de soude détruit l'activité des ferments solubles et qu'il n'exerce pas la même action sur les ferments organisés.

100^{gr} de son ont été triturés avec de l'eau boratée à $\frac{1}{20}$; le liquide exprimé a été partagé en deux portions : l'une a été filtrée, l'autre non.

Les pâtons préparés avec le liquide non filtré ont donné, après vingt heures de repos, 5 pour 100 de gluten, et avec le liquide filtré, 22 pour 100.

Les pâtons préparés avec la même farine (farine tendre de première qualité) et l'eau boratée à $\frac{1}{20}$ ont donné, après le même temps de repos, 25 pour 100 de gluten.

Dans ces expériences, comme dans celles qui précèdent, le gluten a été longuement lavé à grande eau.

Il résulte de ces faits que le son contient une sorte de ferment qui agit directement sur le gluten des farines en le fluidifiant. Ce ferment est insoluble et peut résister à une température sèche de 100°. L'eau bouillante le détruit. Une basse température l'enraye; une température de 25° jointe à une certaine humidité convient particulièrement à son évolution.

J'ai cherché dans quelle partie du son il se trouvait, et voici quelques expériences qui me font supposer qu'il existe dans les membranes qui entourent l'embryon, mais non dans l'embryon.

IX. Du blé *présentant des traces manifestes de germination* a été lavé avec une petite quantité d'eau, et une portion de l'eau du lavage a été filtrée.

Les pâtons faits avec l'eau de lavage non filtrée ne donnaient bientôt plus de gluten, alors que les pâtons avec l'eau de lavage filtrée donnaient encore 24 pour 100 de gluten après un repos de vingt heures.

X. Le même blé *n'offrant aucune trace de germination*, lavé de la même façon, donne une eau de lavage sans action.

XI. Lorsqu'on emploie avec les blés germés l'eau boratée à $\frac{1}{20}$ au lieu de l'eau ordinaire, l'action du ferment sur le gluten n'est pas enrayée.

XII. $0^{gr},10$ de germes retirés d'un son provenant de blé dur des Indes (1) ont été triturés avec une quantité d'eau suffisante pour faire un pâton avec 20^{gr} de farine dure de première qualité.

Le pâton, après vingt-quatre heures, renfermait $6^{gr},8$ de gluten parfaitement lavé.

Un pâton fait avec la même farine sans addition de germes a donné le même résultat.

XIII. Avec $0^{gr},10$ du même son, mélangé de germes, on a obtenu dans des conditions semblables $4^{gr},8$ de gluten très visqueux.

XIV. J'ai remarqué pendant toutes ces recherches que les pâtons faits avec l'eau boratée ont une odeur particulière, agréable. Ils acquièrent en même temps une teinte jaune pâle.

Cette teinte est plus accusée avec les farines dont le taux de blutage est peu élevé. Elle paraît être le résultat d'une action spéciale du borax sur l'embryon, car les germes, au contact de l'eau boratée, prennent de suite une belle teinte jaune.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

1. Le blé contient un ferment qui paraît se trouver au voisinage de l'embryon. Il est insoluble et possède les propriétés des ferments organisés. Il résiste à une température sèche de 100°, mais l'eau bouillante le détruit. L'eau et la chaleur sont indispensables à son évolution et une température humide de 25° lui convient particulièrement. Il porte son action sur le gluten qu'il fluidifie.

(1) Il est assez facile d'isoler ces germes dans les sons laissés par la mouture hongroise, car ils s'aplatissent sous l'effort des cylindres; ils ne sont pas déchirés et divisés comme avec les meules.

Par une mouture bien dirigée, ce ferment reste en grande partie dans le son; la farine en contient d'autant moins qu'elle est mieux blutée. Un frottement exagéré des meules, une trop grande vitesse dans leur rotation ont pour effet de faire passer le ferment en plus grande quantité dans la farine : de là les altérations rapides que l'on remarque dans les farines dites *échauffées* par les meules. Ces écarts sont évités dans la mouture par les cylindres.

2. L'acidité, dans les vieilles farines, n'est pas, comme on l'a admis, la cause de la disparition du gluten ; elle en est la conséquence : elle ne précède pas l'altération, elle la suit.

3. Le gluten semble exister dans le blé, au même titre que l'amidon. Je ne crois pas qu'il résulte de l'action de l'eau sur une substance *gluténogène* particulière. Les expériences que l'on a invoquées à l'appui de cette hypothèse (1) peuvent s'expliquer différemment. J'ai montré que le gluten contient des quantités d'eau variables et que certains corps, tels que le sel marin, s'opposent à sa désagrégation, tandis que d'autres, comme l'acide acétique affaibli, la rendent immédiate. Cette double action est rendue manifeste dans les faits suivants : lorsqu'on vient de mélanger une bonne farine avec de l'eau salée, on ne peut en retirer le gluten, mais, si l'on abandonne le mélange à un repos suffisant de façon à permettre au gluten de s'hydrater, on peut le retirer en entier; on peut même le retirer de suite si l'on favorise l'hydratation en associant au mélange primitif une certaine quantité de gluten humide. Avec l'acide acétique étendu, la dissociation du gluten est immédiate et complète : on ne peut plus le rassembler.

4. Dans les farines étuvées, le gluten subsiste avec ses propriétés. L'action du ferment est ralentie par suite du

(1) Peligot, *Chimie appliquée à l'Agriculture*, p. 376. Paris, Masson, 1883.

manque d'eau, mais il n'est pas détruit; il reprend son rôle, dès que l'eau et la chaleur reparaissent.

5. Les conditions à remplir, pour obtenir une longue conservation, sont d'employer des blés bien sains, de préférence des blés durs; de ménager l'enveloppe du blé par une mouture bien ordonnée; de bluter les farines à un taux élevé et de les conserver dans des récipients où elles soient à l'abri de la chaleur et de l'humidité. L'administration de la Guerre vient de réaliser une partie de ces conditions, en adoptant, pour la conservation des farines dans nos places fortes, l'usage de caisses métalliques étanches. Il y aurait avantage à n'y mettre que des farines dures, obtenues par premier jet.

On a vu, au début de ce travail, que la farine panifiable de nos manutentions militaires contient toute la farine fleur à laquelle on ajoute de 12 à 18 pour 100 de gruaux remoulus pour parfaire les taux prescrits. L'addition de ces gruaux est une source d'altérations, mais on ne peut songer à les supprimer dans le service courant : il y aurait à la fois perte pour le Trésor et perte pour le soldat, car ces gruaux sont extrêmement riches en principes nutritifs (1). Toutefois, on pourrait retarder ces altérations en ne mélangeant les gruaux à la farine qu'au moment du besoin, au lieu de les mêler, comme on le fait, à la sortie du moulin. Il y aurait même un intérêt réel à ne conserver que la farine de premier jet, et à la mélanger, au moment de la panification, avec des gruaux récemment moulus, car on sait, par les travaux de Parmentier sur le son, qu'une telle addition aurait pour effet de rajeunir la farine ancienne.

(1) C'est surtout à ces gruaux que l'on doit les qualités exceptionnelles du pain de munition. On connaît l'expérience de Magendie (*Précis élémentaire de Physiologie*, t. II, p. 504) : « Un chien mangeant à discrétion du pain blanc de froment pur et buvant de l'eau commune ne vit pas au delà de cinquante jours. Un chien mangeant exclusivement du pain de munition vit très bien, et sa santé ne s'altère en aucune façon. »

EXPÉRIENCES HYDRODYNAMIQUES; IMITATION DES PHÉNOMÈNES ÉLECTRIQUES.

QUATRIÈME MÉMOIRE [1];

PAR M. C. DECHARME.

I. — IMITATION, PAR VOIE HYDRODYNAMIQUE, DES EFFETS PHYSIOLOGIQUES DUS AUX COURANTS ÉLECTRIQUES.

Après avoir imité, par voie hydrodynamique, les effets mécaniques, physiques et chimiques, dus à l'électricité statique ou dynamique, il restait à trouver une analogie, sous le rapport physiologique, entre les deux ordres de phénomènes comparés. Une expérience particulière, faite dans un autre but, m'a mis sur la voie de cette analogie, je dirais presque de cette similitude.

En effet, lorsqu'on touche un hydrodiapason [2], traversé par un fort courant d'eau et vibrant énergiquement (cet instrument donnait, dans une expérience, le son $la_1 = 217^{vibr},5$ par seconde), on ressent un frémissement très intense : c'est une sensation tout à fait semblable à celle qu'on éprouve lorsqu'on touche les rhéophores d'un appareil voltaïque ou d'induction de faible intensité. Il suffit même, pour ressentir ce chatouillement, de toucher la lance qui amène le courant d'eau, ou seulement le tube en caoutchouc qui s'y rattache. Mais c'est surtout à la tête du robinet que le frémissement est très sensible (je dirai presque douloureux, quand on reste quelque temps sous

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXV, p. 354 et 570 (avril 1882); *ibid.*, t. XXVIII, p. 198 (février 1883); *ibid.*, t. XXIX, p. 404 (juillet 1883).

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 2 octobre 1882, p. 697.

son influence), car c'est là que l'amplitude des vibrations atteint son maximum.

Ce fait du frémissement ressenti dans la main au contact de l'hydrodiapason vient apporter une preuve nouvelle et assez inattendue de l'analogie qui existe entre les phénomènes électriques et les effets hydrodynamiques.

Cette observation pourrait servir de point de départ pour des recherches sur les effets physiologiques, que des mouvements vibratoires plus ou moins rapides, plus ou moins intenses, seraient capables de produire sur l'organisme.

Je citerai, à l'appui de cette manière de voir, l'expérience suivante, que j'ai faite il y a déjà longtemps et dans le même but. Quand on serre entre les dents un diapason ordinaire (par son support) et qu'on le fait vibrer fortement, on éprouve au cerveau un ébranlement subit, comme une sorte de vertige, sensation qui se rapproche beaucoup de celle qu'on éprouve lorsqu'on fait passer un courant électrique des dents au sommet de la tête.

Avec un grand diapason ordinaire, usité en Acoustique (ut_1 par exemple), le frémissement qu'on éprouve en touchant du doigt l'instrument est déjà sensible; mais la sensation ne peut persister par cet attouchement, si léger qu'il soit, car l'amplitude vibratoire du diapason est immédiatement diminuée ou complètement annulée; tandis qu'avec l'hydrodiapason le mouvement vibratoire est assez énergique pour persister sous la main qui tient l'appareil ou qui en touche les branches. On pourrait, il est vrai, entretenir électriquement les vibrations d'un diapason quelconque et faire alors des expériences comparatives suivies.

D'autre part, on sait que les douches, agissant par le choc et par la température du liquide, produisent sur l'organisme des effets physiologiques utilisés en Thérapeutique, lesquels ne manquent pas d'analogie avec ceux de l'électrophysiologie : il y a aussi ce qu'on nomme les *douches*

électriques. Il est probable que ces effets mécaniques et thermiques des douches ordinaires seraient différents, plus marqués et plus efficaces si le courant liquide, au lieu d'être *continu*, était *interrompu* (automatiquement ou de toute autre manière) à des intervalles plus ou moins rapprochés; ils imiteraient, sous ce rapport, les courants *discontinus* qui produisent depuis le simple chatouillement jusqu'à la douleur la plus insupportable, sans désorganiser les tissus, tandis que les courants *continus* tendent à produire ce fâcheux effet.

Je citerai encore, comme appartenant à la même classe d'effets physiologiques produits par des mouvements mécaniques, cette espèce de *crispation* qu'éprouvent certaines personnes nerveuses lorsqu'elles râpent du sucre. Les chocs, fréquemment répétés, du sucre contre les aspérités de la râpe déterminent une sorte d'engourdissement des muscles de la main. C'est une douleur analogue à celle que produit l'électricité quand, tenant d'une main un des rhéophores d'une pile en activité, on promène, avec l'autre main, une tige métallique sur le second pôle terminé par une râpe.

La *crampe des écrivains* résulte sans doute d'une cause analogue; car, outre la fatigue de la main, le mouvement incessant de la plume sur le papier produit des vibrations qui, à la longue, tétanisent les muscles.

Quant à l'imitation des effets physiologiques produits par l'électricité statique, c'est-à-dire, en général, par la décharge électrique instantanée ou, au moins, extrêmement rapide (soit d'une machine ordinaire à frottement ou par influence, soit d'une bouteille de Leyde ou d'une batterie, soit des appareils à haute tension, comme la machine rhéostatique de M. Planté ou de la batterie de M. Warren de la Rue), on la trouverait dans le choc subit d'un jet liquide sous une pression plus ou moins énergique.

II. — Généralisation des expériences.

A l'origine de mes recherches, j'ai d'abord étendu aux liquides un effet d'attraction produite par un courant d'air ou de vapeur d'eau (expérience de M. Clément Desormes) sur un disque placé à une très petite distance de l'orifice du jet gazeux. Les phénomènes d'attraction, de répulsion, de vibration, que j'ai réalisés ensuite avec les liquides pour imiter les effets d'électromagnétisme, d'induction et d'électrodynamique, peuvent être également produits avec les courants gazeux (air ou vapeur d'eau), sous pression plus ou moins forte. Celle qu'on obtient en soufflant avec la bouche, par des tubes de diamètre convenable, ou celle qu'on produit avec la soufflerie usitée en Acoustique, suffit ordinairement (1).

On a vu aussi que la plupart des phénomènes d'électricité statique sont imités, presque indifféremment, par des courants liquides ou par des courants gazeux, et qu'enfin l'imitation des anneaux électrochimiques de Nobili peut être réalisée avec les courants d'air, comme avec les courants liquides que j'ai employés.

Il résulte donc de l'ensemble comparatif de ces expériences, que les phénomènes d'électricité imitables par les courants liquides le sont aussi par les courants gazeux.

---

(1) L'expérience que M. Clément Desormes a faite avec l'air et la vapeur d'eau peut être imitée et réalisée des diverses manières suivantes :

1° Avec un courant fixe, muni d'un ajutage à disque, dirigé contre un disque mobile;

2° Avec un courant fixe, sans disque (mais avec un ajutage à bords épais), contre un disque mobile;

3° Avec un courant mobile, sans disque, contre un disque fixe;

4° Avec deux courants opposés munis de disques ou d'ajutages à bords épais.

Dans ces diverses expériences, il peut y avoir *vibrations* plus ou moins faciles, plus ou moins rapides, soit dans l'air, soit dans l'eau.

Les mêmes expériences peuvent être réalisées, dans l'air, avec un *courant de gaz* ou de *vapeur d'eau*.

On sait d'ailleurs que les équations générales du mouvement des fluides sont applicables à la fois aux liquides et aux gaz. En effet, parmi les lois qui régissent les mouvements des premiers, un certain nombre, la majeure partie même, conviennent aux seconds; donc, quand on découvre une propriété générale relative aux liquides, on cherche naturellement à l'appliquer aux gaz et réciproquement. Par suite, si l'on constate une analogie entre les phénomènes électriques et les courants liquides, on l'étend aux courants gazeux et *vice versa*.

III. — Comparaison des courants électriques aux courants liquides.

On a souvent assimilé, et avec raison, le courant électrique à un courant d'eau qui s'écoule d'un réservoir placé à un chauteur déterminée. On a apporté, à l'appui de cette assimilation, divers faits dont le nombre et la valeur se sont accrus avec les progrès de la Science. Mes expériences viennent à leur tour ajouter des preuves nouvelles à cette manière de voir. Citons d'abord quelques-unes des analogies qu'on a trouvées entre les deux ordres de phénomènes.

Le *courant constant* d'une pile électrique est analogue au courant constant d'un liquide (obtenu au moyen d'un trop-plein); le *courant décroissant* progressivement du liquide d'un vase qui se vide sans se renouveler offre l'image du courant d'une pile ordinaire; plus le vase est grand et l'orifice étroit, plus l'écoulement dure de temps.

« On peut, dit M. Bertrand (1), comparer la pile à un réservoir dont l'eau s'écoule; la vitesse dépend de la hauteur du liquide, mais le ralentissement est réglé par son volume. »

Plusieurs lois fondamentales sont communes aux deux

(1) *Journal des Savants*, janvier 1883, p. 20; *Revue scientifique*, 17 février 1883, p. 193.

ordres de phénomènes que nous comparons; nous allons citer les principales :

A la force électromotrice E, *cause du mouvement électrique, correspond la pression en vertu de laquelle l'eau s'écoule.*

La résistance R *offerte par le conducteur électrique est analogue à la résistance que présente la conduite à l'écoulement de l'eau.*

L'intensité I *du courant circulant dans le conducteur électrique est représentée par le débit de la conduite.*

Ces quantités, E, R, I, sont liées entre elles par la formule suivante de Ohm, laquelle exprime les lois fondamentales de l'écoulement électrique :

$$I = \frac{E}{R}.$$

Or, dans une circulation d'eau, *le débit est proportionnel à la pression et en raison inverse de la résistance offerte à cet écoulement par la conduite* (on suppose le régime régulièrement établi). Les lois sont donc les mêmes dans les deux cas. Un courant électrique est donc comparable à un courant d'eau circulant dans un tuyau de conduite.

La vitesse d'écoulement de l'eau dans une conduite fait bien comprendre ce que l'on doit entendre par *vitesse de l'électricité*, c'est-à-dire le temps qui s'écoule entre le moment où l'électricité est lancée à l'extrémité d'un circuit et celui où elle produit à l'autre extrémité un effet déterminé, ou bien arrive à son maximum d'énergie. D'autre part, la rapidité de transmission de pression des liquides est tout à fait comparable à celle de l'électricité. Nous en avons un exemple dans le télégraphe hydraulique comparé au télégraphe électrique (1).

(1) *Hydrotélégraphe* de M. Tomasi [*Causeries scientifiques*, par de Parville, 12e année (1870), p. 286].

En un mot, les lois de la propagation de l'électricité dans la *période variable* et dans l'*état permanent* sont analogues à celles de l'écoulement des liquides.

Les lois des *courants dérivés* s'appliquent aussi aux deux ordres de phénomènes.

Il résulte de ce qui précède que l'on peut, dans un grand nombre de cas, regarder le courant électrique comme le mouvement d'un fluide incompressible et obéissant aux lois de la Mécanique.

Pour comprendre les effets mécaniques de l'électricité, et notamment pour se rendre compte de la transmission de la force à distance par l'électricité, rien n'est plus commode que de recourir à des comparaisons empruntées à l'Hydraulique. « Ce procédé schématique, dit M. Guéroult (1), très usité en électricité est très fécond, parce qu'il permet non seulement de comprendre *in abstracto*, mais de *voir* comment les choses se passent, les plus grands inventeurs, notamment le célèbre Edison, l'emploient constamment; et dans le problème très difficile, très diffus encore, de la transmission de la force à distance par l'électricité, il nous semble lever la plupart des obscurités.

» Les effets de quantité correspondent à la chute d'une masse très pesante soulevée à une petite hauteur; les effets *de tension*, à la chute d'une masse moins pesante à une grande hauteur (2). »

Plus le courant électrique est fort, c'est-à-dire plus est grande la quantité d'électricité mise en mouvement dans un temps donné, plus les effets produits par ce courant se rapprochent de ceux d'un courant liquide.

Quand un courant électrique passe d'un conducteur métallique à large section dans un fil fin, il échauffe celui-ci, le fait rougir, passer à l'état incandescent, le fond et même

(1) *Revue scientifique*, 24 février 1883, p. 240.
(2) *Recherches sur l'électricité*, par G. Planté, p. 107.

le volatilise, suivant les conditions de l'expérience. Lorsqu'un courant liquide, sous forte pression, passe d'un tube large dans un tube étroit et flexible (par exemple, un tube en caoutchouc de $0^m,005$ de diamètre et de $0^m,001$ d'épaisseur), il tend à gonfler celui-ci, à le tordre et à le faire éclater. L'analogie de ces deux effets paraît évidente.

Rappelons encore sommairement diverses analogies bien connues entre les deux phénomènes que nous comparons : le *tourniquet*, le *moulinet* électriques correspondent au tourniquet et au moulin et hydrauliques. Le *trop-plein* électrique, imaginé par M. Mascart et destiné à maintenir la constance du potentiel sur un conducteur (1), est analogue au trop-plein usité en Hydraulique. On a aussi les *turbines électriques*.

Aux *électrophores, condensateurs, accumulateurs* électriques, correspondent la *fontaine de compression*, les appareils à *air comprimé*. Les effets de *volatilisation* électrique ont pour analogues la *pulvérisation* des liquides. On a la machine *hydro-électrique* d'Armstrong.

On pourrait, en se basant sur les effets d'attraction et de répulsion que j'ai fait connaître dans le premier Mémoire des présentes recherches, réaliser divers appareils analogues à la *balance électrique* de Coulomb, aux *courants flotteurs*, aux moteurs électriques, etc.

Je résumerai maintenant les preuves nouvelles que j'ai apportées à l'appui de l'assimilation des phénomènes hydrodynamiques aux phénomènes électriques et magnétiques.

IV. — Résumé.

Les faits nouveaux sur lesquels j'ai fait porter l'analogie entre les phénomènes électriques et les phénomènes hydrodynamiques sont les suivants :

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXV, p. 508; avril 1882.

1° *Effets mécaniques.* — Extension aux liquides de l'expérience de M. Clément Desormes sur l'air et la vapeur d'eau, c'est-à-dire *attraction*, par un courant d'eau, d'*un disque* placé à très petite distance de l'ouverture qui donne passage au courant liquide muni lui-même d'un ajutage à disque affleurant l'ouverture; fait fondamental qui a conduit aux autres résultats qui suivent.

L'expérience peut se faire dans l'eau comme dans l'air.

2° *Hydro-aimants à courants continus.*— Expérience précédente faite sans disque, le tube étant placé à très petite distance d'un plan fixe (dans l'eau ou dans l'air).

Il y a *attraction* avec les *ajutages à bords épais, répulsion* avec les *ajutages à bords minces.*

Les effets d'attraction ou de répulsion sont plus forts avec les ajutages *convergents* qu'avec les ajutages *cylindriques,* et plus marqués avec ces derniers qu'avec les ajutages *divergents.*

3° *Hydro-aimants à courants discontinus; vibrations hydrodynamiques.* — Les dispositions étant les mêmes que précédemment, si l'on soulève le tube, pour *amorcer* le mouvement, ce tube entrera en vibrations :

Par *attraction,* avec les *ajutages à bords épais;*

Par *répulsion,* avec les *ajutages à bords minces.*

Ces vibrations seront plus fortes dans ce dernier cas que dans le premier, et plus énergiques avec les ajutages *convergents* qu'avec les ajutages *cylindriques* ou *divergents.*

4° *Hydro-induction.* — En comparant un courant liquide à un courant voltaïque *inducteur* et l'enveloppe, le tube, au fil *induit* qui entoure le fil inducteur, le passage ou l'interruption du courant liquide produit dans le tube un mouvement de *recul* (inverse au courant) ou un mouvement d'*avant.*

Ces effets sont, comme les courants d'induction électrique, *instantanés, directs* ou *inverses, croissants* ou *dé-*

croissants, dans les conditions correspondant à celles des courants induits électriques.

5° *Actions des courants liquides les uns sur les autres :*

a. Tubes sans ajutages. — Mêmes lois pour les courants liquides que pour les courants électriques, *attraction* pour les courants *parallèles de même sens* et *répulsion* pour les courants *parallèles de sens contraire*. Mêmes lois pour les *nappes liquides*. Les courants *angulaires* liquides suivent les mêmes lois que les courants angulaires électriques.

b. Tubes avec ajutages à disques. — Deux courants liquides *opposés*, dont les orifices sont à quelques millimètres l'un de l'autre, *s'attirent* fortement et avec une énergie croissant très rapidement, à mesure que la distance diminue. Si les disques sont placés *excentriquement* l'un par rapport à l'autre, ou *angulairement*, les courants (supposés mobiles) tendent à se placer *parallèlement* et à faire *coïncider les axes*. De là *attraction axiale* et *vibrations* des disques, quand on tend à les écarter de leur position d'équilibre; effets variables avec la forme *concave* ou *convexe* des bouts d'ajutages. Ils s'expliquent comme ceux des hydro-électro-aimants (2°).

c. Tubes avec ajutages à bords minces. — Dans ce cas, il n'y a plus attraction proprement dite, mais *direction axiale* des courants opposés, mouvement oscillatoire tout à fait analogue à celui d'une aiguille aimantée sous l'influence d'un aimant.

Dans les phénomènes d'attraction, de répulsion, de vibration, de direction axiale, le maximum d'effet a lieu avec les ajutages convergents, le minimum avec les ajutages divergents.

6° *Répulsion des parties consécutives d'un même courant liquide*, comme celles d'un même courant électrique. De plus, dans le cas d'un liquide, il peut y avoir *vibration*

et *rotation* du courant, lorsque ce liquide passe d'un large tube dans un autre très étroit et mince, en caoutchouc.

Effets physiques. — 7° Imitation, par les courants liquides ou gazeux, des *lignes de force* (ou *fantômes magnétiques*) d'un courant électrique ou d'un aimant dans un plan perpendiculaire ou parallèle à sa direction; ou celles de deux courants électriques de même sens ou de sens contraires, dans un plan perpendiculaire ou parallèle à leur direction; ou celles de deux aimants dans des conditions correspondantes, etc.

8° *Imitation des formes et des effets de la décharge électrique : aigrettes* et *nappes* électriques, *étincelles rectiligne, sinueuse, ramifiée, étoilée.*

Figures de Lichtemberg relatives aux deux électricités séparées. D'où cette conclusion, qui peut avoir son importance, à savoir que l'électricité *positive* correspond aux figures obtenues par *aspiré,* l'électricité *négative* correspond aux figures obtenues par *soufflé.*

Imitation des diverses sortes de décharge électrique, *intermittente, continue, oscillante,* etc.

9° Imitation des *projections d'un fil métallique volatilisé par l'électricité.*

10° Imitation des *formes de l'étincelle de décharge électrique* dans les expériences de M. Warren de la Rue, avec une pile de 14400 éléments au chlorure d'argent.

11° Imitation des *stratifications des poussières* peu conductrices.

12° Imitation des *stratifications de la lumière électrique* dans les gaz raréfiés, notamment celles que M. Warren de la Rue a produites dans ses expériences.

13° Imitation à l'aide de la *lumière électrique,* dans l'air, *des hydrodiapasons.*

14° Imitation de divers phénomènes naturels : *éclairs en chapelet,* en *boule, trombes, aurores polaires, queues de comètes.*

15° Imitation de divers phénomènes mécaniques produits par l'électricité (expérience de M. Planté) : *gerbes de globules aqueux, jets de vapeur, perforations cratériformes, gravure sur verre par l'électricité,* etc.

Effets chimiques. — 16° *Imitation,* par les courants liquides ou gazeux, des anneaux électrochimiques de Nobili.

Analogie avec les anneaux de Priestley, de Grove, etc.

Analogie avec mes anneaux thermiques et chimiques (¹).

Effets physiologiques. — 17° *Frémissement* qu'on ressent quand on touche un *hydrodiapason* vibrant (rendant le son la_1); sensation analogue à celle qu'on éprouve en touchant, avec les deux mains, les rhéophores d'un appareil voltaïque ou d'induction de faible intensité.

V. — Conclusions.

Après avoir imité, au moyen des courants liquides ou gazeux, dans de nombreuses expériences, les principaux phénomènes d'électricité statique ou dynamique, d'électromagnétisme, d'électrodynamique, d'induction, d'électrochimie et même d'électrophysiologie, je me crois autorisé à conclure de l'analogie des effets à l'analogie des causes; à savoir que les phénomènes électriques (ou magnétiques) sont assimilables aux phénomènes hydrodynamiques, c'est-à-dire que l'électricité, sous forme de *courant* (d'éther ou de matière pondérable), est analogue à un courant liquide et, à l'état de *tension,* est analogue à une certaine quantité de liquide se répandant en jet.

Le mouvement électrique doit être assimilé à l'*écoulement d'un fluide* et non à un mouvement vibratoire : c'est un véritable *flux,* un transport réel. A l'appui de cette dis-

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* 6 novembre 1876, p. 853; 4 décembre 1876, p. 1088; 18 décembre 1876, p. 1251; 24 décembre 1877, p. 1242.

tinction, M. Saigey dit (1) : « La pratique de la télégraphie a notamment fourni de nombreuses indications dans ce sens. Un fil télégraphique est comme un tube qu'il s'agit de remplir; la pile est comme un réservoir qui remplit ce tube plus ou moins facilement, suivant qu'il est lui-même plus ou moins plein. Le fil est-il chargé ou à demi chargé? Si l'on met à terre l'extrémité qui communiquait avec la pile, une partie de la charge revient en arrière; c'est ainsi qu'un fluide s'écoule d'un tube ouvert par les deux bouts. Rien de semblable n'aurait lieu dans le cas d'un mouvement vibratoire; un pareil mouvement, quand la cause qui l'a produit vient à cesser, ne retourne pas en arrière, mais continue tout entier dans le sens où il a commencé. »

D'autre part : « Le *temps* nécessaire pour que le courant atteigne dans toute l'étendue du fil un régime uniforme croît à peu près comme le *carré de la longueur du fil;* et c'est encore là une loi qui rappelle le transport d'un fluide. Cette *durée* varie *en raison inverse de la section,* et cela seul montre qu'il ne s'agit pas d'une vibration. Un mouvement vibratoire, en effet, prend son régime uniforme également vite dans un tube large et dans un tube étroit, comme on peut le vérifier pour le son. »

Les *figures équipotentielles* de M. Guébhard, sur l'écoulement de l'électricité (2), viennent à l'appui de l'assimilation de l'électricité à un flux, à des *ondulations* et non à des *vibrations*. L'auteur est parvenu à établir expérimentalement et théoriquement (on pourrait ajouter aussi graphiquement) que ses lignes équipotentielles sont exactement représentées par l'équation différentielle des courbes

(1) *La Physique moderne,* par Saigny, p. 121.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie de Sciences,* séances des 26 avril, 10 mai 1880; 17 septembre, 14 novembre 1881; 13 février, 27 mars 1882. *L'Electricien,* 1er novembre 1881 et suiv., *Journal de Physique,* 2e série, t. I, p. 105; 1882.

de niveau hydraulique, donnée par Lamé :

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d^2\varphi}{dy^2} = 0.$$

De mon côté, j'ai prouvé, par des expériences comparatives très nombreuses, appuyées de photographies des phénomènes imités, que les anneaux hydrodynamiques (courbes de niveau hydraulique) sont identiques de forme aux anneaux de Nobili. De cette double vérification résulte la conséquence que les anneaux électrochimiques de Nobili peuvent être représentés par la formule générale

$$\Delta_2\varphi = 0,$$

formule qui, par suite, convient à la fois aux figures équipotentielles d'écoulement *hydraulique*, *électrique* et *thermique;* car, d'un autre côté, j'ai assimilé le flux thermique au flux électrique [1] par la correspondance des courbes relatives aux vitesses de transmission dans deux ordres de phénomènes.

Il résulte, en définitive, de tout ce qui précède, que les flux électrique et thermique sont assimilables au flux liquide et, par suite, au flux gazeux.

Un certain nombre de faits dus à l'électricité paraissent être le résultat d'un *mouvement vibratoire*. Mais la difficulté disparaît quand on considère que le mouvement ondulatoire est susceptible, dans certains cas, d'engendrer un mouvement vibratoire, comme l'a très bien exposé M. G. Planté dans ses *Recherches sur l'électricité*, t. III, fascicule II, p. 49. Il peut y avoir à la fois transport et mouvement vibratoire, comme nous en avons d'ailleurs un exemple dans le premier Mémoire (vibration hydrodynamique).

---

(1) *Mémoires de la Société académique de Maine-et-Loire*, t. XXXIV; 1876.

Le mouvement électrique peut aussi, par un effet de réaction, donner naissance à des *mouvements gyratoires*, comme le mouvement mécanique proprement dit.

Au contraire, nombre de phénomènes électriques ne peuvent s'expliquer en assimilant le courant à un mouvement vibratoire, tandis que l'explication en devient facile en le regardant comme un transport de fluide, comme une ondulation (1).

La théorie des ondes, création du génie de Descartes, théorie qui explique déjà tous les phénomènes de la lumière, de la chaleur et du son, semble donc être le secret de la nature.

En définitive, mes expériences prouvent d'abord, comme celles de M. Bjerknes (2), que l'on peut imiter, par des mouvements purement mécaniques (3), les attractions et répulsions électriques ou magnétiques, ainsi que divers autres effets. Mais, tandis que les expériences du savant professeur de Christiania tendent à prouver que les phénomènes électriques seraient dus à des mouvements *vibratoires*, les miennes assimilent ces effets à un mouvement *ondulaire*. Elles donnent ensuite, par l'emploi de l'*aspiration* et de l'*insufflation*, les effets de polarité électrique et magnétique; elles montrent que les électricités *positive* et *négative* seraient dues au double mouvement d'aspiration et d'insufflation d'un même fluide, comme à la surface de la terre les vents sont dus au mouvement de l'air se propageant, ainsi que l'a montré Franklin, tantôt *par aspiration*, c'est-à-dire se transportant en sens inverse de

(1) Voir Secchi, *Unité des forces physiques*, p. 408 et suivantes.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, février 1882, p. 257.

(3) M. G. Planté va même beaucoup plus loin : il pense que « s'il était possible de communiquer une vitesse suffisamment grande à une très petite quantité de matières, on obtiendrait directement, par des moyens purement mécaniques, des phénomènes non pas seulement analogues, mais *identiques* aux phénomènes électri ues ». (*Lumière électrique* du 3 février 1883, p. 134.)

leur direction ; tantôt *par insufflation*, c'est-à-dire se propageant dans le sens où ils soufflent.

Bien que mes expériences ne soient que des *imitations*, par les courants liquides ou gazeux, des effets obtenus avec les courants électriques, il n'en est pas moins réel que la cause mécanique bien connue des phénomènes hydrodynamiques peut conduire, par analogie, sinon à la connaissance parfaite de la nature intime de l'électricité, du moins à une explication plus rationnelle et, en tout cas, plus commode, des divers phénomènes dépendant de cette cause, qui restera peut-être toujours ignorée.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME I (6e SÉRIE).

Pages.

Sur les aurores boréales observées pendant l'hivernage de *la Véga* au détroit de Behring (1878-79); par M. A.-L. NORDENSKIÖLD 5

Recherches sur les sulfites alcalins; par M. BERTHELOT 73

Décomposition pyrogénée du sulfite de potasse; par M. BERTHELOT 78

Sur les hyposulfites alcalins; par M. BERTHELOT 79

Sur les métasulfites; par M. BERTHELOT 81

Sur le séléniure d'azote; par MM. BERTHELOT et VIEILLE .. 90

Recherches sur les chromates; par M. BERTHELOT 92

Sur la chaleur de formation de l'acide chromique; par M. BERTHELOT 101

Sur la liquéfaction de l'oxygène, de l'azote et de l'oxyde de carbone; par MM. SIGMUND VON WROBLEWSKI et KARL OLSZEWSKI 112

Du kola vrai et du faux kola ou kola mâle au point de vue chimique; par MM. ÉDOUARD HECKEL et SCHLAGDENHAUFFEN 129

Pages.

Note sur un régulateur de vide pour distillations fractionnées; par M. l'abbé L. Godefroy 138

Recherches expérimentales sur la décharge électrique de la pile au chlorure d'argent; par MM. Warren de la Rue et Hugo v. Muller 145

Sur les essences et huiles de résine; par M. Adolphe Renard 223

Distribution du potentiel dans des masses liquides de forme déterminée; par M. Alfred Chervet 259

Description d'un vase thermométrique destiné à la recherche de la chaleur spécifique des liquides ainsi que des corps solides; par M. le comte de Rumford 284

Vérification de quelques poids atomiques; par M. C. Marignac 289

Recherches sur l'uranium; par M. Alfred Ditte 338

Recherches sur les iodures d'azote; par M. Antony Guyard 358

Mémoire sur les dimensions des quantités électriques et le choix d'un système absolu d'unités dérivées; par M. Yves Machai 412

Sur l'hydrate type du sulfate d'alumine neutre; par M. P. Marguerite-Delacharlonny 425

Note sur les crépuscules extraordinaires de 1883-1884; par MM. Perrotin et Thollon 433

Sur une nouvelle méthode générale de synthèse des combinaisons aromatiques; par MM. C. Friedel et J.-M. Crafts 449

Pages.

Altérations qu'éprouvent les farines en vieillissant 533

Expériences hydrodynamiques; imitations des phénomènes électriques; par M. C. DECHARME 558

Table des matières du tome I de la 6e série..... 574

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME I (6e SÉRIE).

PLANCHES.

Pl. I et *II.* — Recherches expérimentales sur la décharge électrique de la pile au chlorure d'argent.

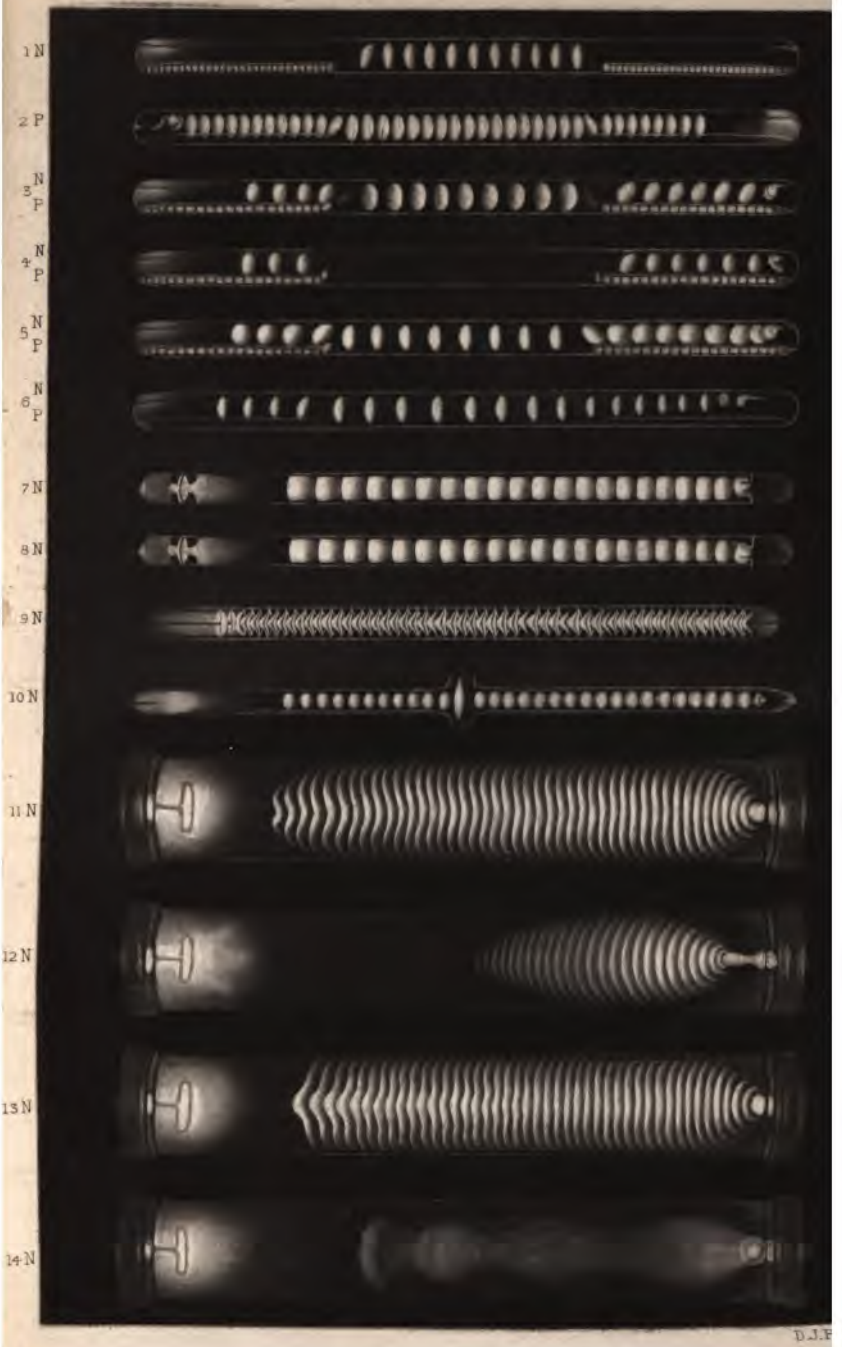
ERRATA.

Page 139, ligne 16, *au lieu de* se compose essentiellement, *lisez* est formé essentiellement.

Page 141, ligne 16, *lire :* ..... augmentation de pression; pour l'éviter, j'ai ultérieurement imaginé la modification suivante : le tube GF pénètre dans la bouche B et s'y termine en forme de cloche H (voir *fig.* 1); l'appareil ainsi transformé fonctionne très régulièrement.

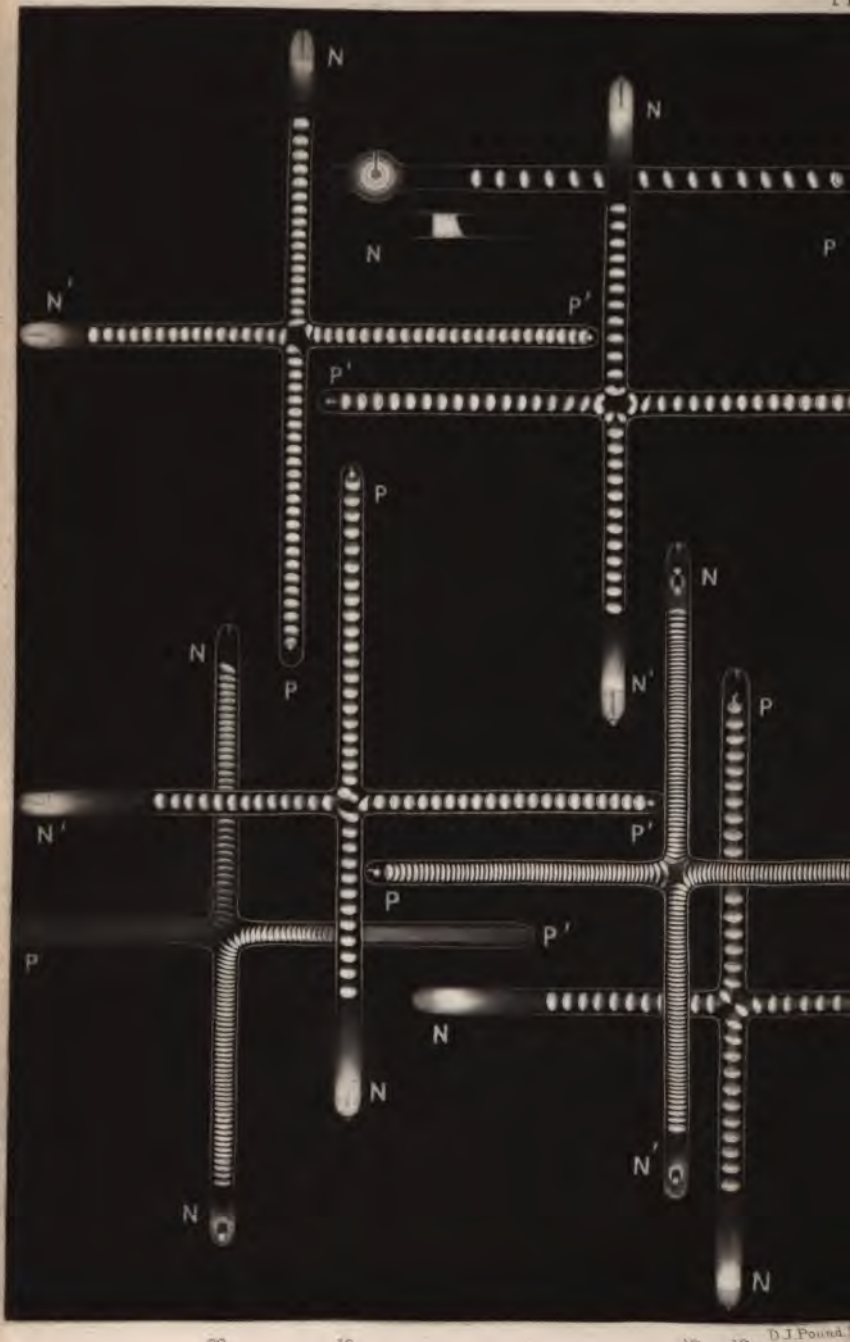
Page 429, ligne 11 en remontant, *au lieu de* 2,76, *lire* 2,26.

Paris — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.



1 à 10 D'après des Photographies.
11 à 14 D'après des Photographies et des dessins

THE ASTOR LIBRARY



D'après des Photographies.

THE ASTOR LIBRARY